

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-502290

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)3月9日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 F 110/02	M J F	9053-4 J	
A 6 1 F 2/30		9361-4 C	
A 6 1 L 27/00		F 7252-4 C	
C 0 8 J 7/00	C E S	7310-4 F	
	3 0 1	7310-4 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)			
(21) 出願番号	特願平5-510167	(71) 出願人	イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)11月25日		アメリカ合衆国デラウエア州19898ウイル
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)5月27日		ミントン・マーケットストリート1007
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 1 0 0 0 5	(72) 発明者	ハワード・エドワード・ジョージ・ジユニ
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 1 0 9 5 3		ア
(87) 国際公開日	平成5年(1993)6月10日		アメリカ合衆国デラウエア州19707ホツケ
(31) 優先権主張番号	8 0 0 , 8 6 8		シン・オールドバブリックロード844
(32) 優先日	1991年11月27日	(72) 発明者	チャンピオン, アラン・アール
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		アメリカ合衆国デラウエア州19809ウイル
(81) 指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), B R, C A, J P, R U, U A	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 超高分子量のリニアポリエチレン、製品および製造方法

## (57) 【要約】

一般的にはこの材料を支持表面として用いることを有効にしている、特に、人工股関節カップ、並びにヒトの体に含まれている他の関節を置き換えるための他の人工形状物として用いることを有効にしている、ユニークに組み合わせられた特性を示す、成形品の形態の新規な超高分子量のリニアポリエチレン (UHMW L P E)。この物品を製造する新規な方法もまた開示する。

## 請求の範囲

1. 少なくとも400,000の分子量を有しており、144℃以上の結晶融点を有しており、再溶融させた時の上記融点の低下が1℃以上であり、少なくとも約0.28の赤外結晶度を有し、そして二重分布の分子鎖序を異間隔を有している結晶形態を有しており、ここで、上記の1つのグループは、2000から8,000オングストロームであり、そしてもう1つのグループは50から500オングストロームであり、超高分子量のリニアポリエチレン。

2. 炭素引張モジュラスが250-500kpsiであり、降伏引張力力が3-5-4.5kpsiであり、破断引張力力が4-9kpsiであり、引張りモジュラスが250-700kpsiであり、破断伸びが200-500%であり、ノッチドアイゾット衝撃低抗力がノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧力における変形が1.4%未満である、請求の範囲1のポリエチレン。

3. 破断引張りモジュラスが250-600kpsiであり、ノッチドアイゾット衝撃低抗力がノッチ1インチ当たり12-20フィートポンドであり、そして赤外線屈折率が少なくとも0.5である、請求の範囲2のポリエチレン。

4. 請求の範囲2のポリエチレンから本質的に成る物品。

5. その寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチである請求の範囲4の物品。

6. その最小寸法が少なくとも0.2インチである請求の範囲4の物品。

請求の範囲7の方法。

15. 段階(c)における冷却速度が1時間当たり10℃以下である請求の範囲14の方法。

16. 破断引張りモジュラスが250-650kpsiであり、降伏引張力力が3-5-4.5kpsiであり、破断引張力力が4-6kpsiであり、引張りモジュラスが250-700kpsiであり、破断伸びが200-600%であり、ノッチドアイゾット衝撃低抗力がノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧力における変形が1%未満である、請求の範囲1のポリエチレン。

17. 破断引張りモジュラスが250-650kpsiであり、そして赤外線屈折率が少なくとも0.5である、請求の範囲15のポリエチレン。

18. 請求の範囲16のポリエチレンから本質的に成る物品。

19. その寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチである請求の範囲18の物品。

20. その最小寸法が少なくとも0.2インチである請求の範囲18の物品。

21. 下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子量リニアポリエチレンの物品を生じさせ、

(b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃の温度の予備処理を少なくとも0.5時間施させ、

(c) 上記物品を液体に、少なくとも280MPaの圧力下190-300℃の温度で少なくとも0.5時間処理させ、

品。

7. 下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子量リニアポリエチレンの物品を生じさせ、

(b) 上記物品を液体に、少なくとも200MPaの圧力下190-300℃の温度で少なくとも0.5時間処理させ、

(c) この圧力を少なくとも200MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような温度低下速度で、この温度を約160℃-170℃以下にまで降下させ、そして

(d) 上記物品が再溶融するのを防止するような様式で約130℃以下の温度まで冷却しそしてその圧力を約100kPaにまで下げる。

から本質的に成る、請求の範囲2のポリエチレンを製造する方法。

8. 段階(a)を段階(d)の後に実施する請求の範囲7の方法。

9. 上記液体が水である請求の範囲7の方法。

10. 段階(b)における上記圧力が少なくとも300MPaである請求の範囲7の方法。

11. 段階(b)における上記温度が200-260℃である請求の範囲7の方法。

12. 段階(d)における該温度と圧力を少なくとも1時間維持する請求の範囲7の方法。

13. 該物品の表面を段階(d)後に取り落す請求の範囲7の方法。

14. 段階(c)における冷却速度が1時間当たり35℃以下である

(d) この圧力を少なくとも280MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような温度低下速度で、この温度を約160℃-170℃以下にまで降下させ、そして

(e) 上記物品が再溶融するのを防止するような様式で約130℃以下の温度まで冷却しそしてその圧力を約100kPaにまで下げる。

から本質的に成る、請求の範囲16のポリエチレンを製造する方法。

22. 段階(a)を段階(e)の後に実施する請求の範囲21の方法。

23. 上記液体が水である請求の範囲21の方法。

24. 段階(b)における上記処理温度を少なくとも320℃の温度で少なくとも3時間間隔する請求の範囲21の方法。

25. 段階(c)における上記圧力が少なくとも300MPaである請求の範囲21の方法。

26. 段階(c)における上記温度が200-300℃である請求の範囲21の方法。

27. 段階(e)における該温度と圧力を少なくとも1時間維持する請求の範囲21の方法。

28. 該物品の表面を段階(e)後に取り落す請求の範囲21の方法。

29. 段階(d)における冷却速度が1時間当たり35℃以下である請求の範囲21の方法。

30. 段階(d)における冷却速度が1時間当たり10℃以下である請求の範囲29の方法。

31. 少なくとも400,000の分子量を有しており、そして

曲げモジュラスが150-300 kpsiであり、引張り引り力力が3.5-4.3 kpsiであり、破壊引張り力力が4-6 kpsiであり、引張りモジュラスが150-300 kpsiであり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1インチ当たり15-25フィートポンドであり、破壊伸びが200-1400%であり、23℃の温度および50%の相対湿度で24時間浸漬1 kpsi圧縮力における変形が2%未満であり、そして非熱高温度指数が少なくとも0.35である、改良された折り畳み層の結晶分子重なりポリエチレン。

32. 少なくとも1,000,000の分子量を有する請求の範囲31のポリエチレン。

33. 請求の範囲31のポリエチレンから本質的に成る物品。

34. その寸法が少なくとも1インチ、少なくとも1インチである請求の範囲33の物品。

35. その最小寸法が少なくとも0.2インチである請求の範囲33の物品。

36. 下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000の結晶分子重なりポリエチレンの物品を生じさせ。

(b) 上記物品に、不溶性溶剤溶液中、280-355℃の温度を少なくとも0.5時間受けさせ。

(c) この物品を約130℃以下の温度にまで急冷して様式で冷却する。

から本質的に成る、請求の範囲31のポリエチレンを製造する方法。

37. 段階(a)を段階(c)の後に実施する請求の範囲36の方法。

## 明 細 書

### 結晶分子重なりポリエチレン、製品および製造方法

#### 関連出願に対する交叉参照

本出願は、1988年12月2日付けで出願した米国特許第07/278,913の部分継続である1988年12月2日付けで出願した米国特許第07/288,577の部分継続である1989年10月24日付けで出願した米国特許第07/426,916の部分継続である。

#### 発明の要旨

##### 1. 発明の分野

本発明は、所定の結晶分子重なりポリエチレン(UHMLPE)に関するものである。この所定のUHMLPEは、成形品の形態で、種々の用途において一般にはこの材料を支持表面として用いることを有効にしている。特に、人工関節用カップ、並びにヒトの体に含まれている他の関節を置き換えるための他の人工形状物として用いることを有効にしている。ユニータに組み合わされた特性を示す。

##### 2. 従来技術の説明

米国特許第3,944,536号(1976年3月)の中でLupton氏は、340,000から500,000 psiの弾性モジュラス、140から600フィートポンド/平方インチの引張り衝撃強度、0.95から0.98 g/ccの25℃密度、142から148℃の結晶熔点(示差熱分析から測定)を有する共に、50から2000オングストローム単位(Å)の折り畳み層間隔が存在しない、約10,000

38. 段階(b)における上記温度が320-350℃である請求の範囲36の方法。

39. 段階(b)における該温度を少なくとも1時間維持する請求の範囲36の方法。

0 Åの結晶層間隔が存在していることによって特徴づけられる、ユニークな結晶形態を有する加工品形態のUHMLPEを記述している。このUHMLPEを生じさせる方法の重要な特徴は、かける圧力を最初の1から1000気圧レベルから2番目のレベルである2000から7000気圧に急激に上昇させることによって150℃以上でその溶融したポリマーの結晶化を誘発した後、このポリエチレンを関節に維持するに充分な圧力を維持しながら、その温度がこのポリエチレンが欠陥下で示す結晶熔点以下になるまで急速冷却することによってと開示されている。

「Kunststoffe German Plastics 77」(1987)の617-622頁に書かれている表題が「代替関節用結晶分子重なりポリエチレン」である段落の中でEyer氏は、UHMLPE型の関節代替物の使用方針には限界があると警告している。外科移植した250面以上の関節用カップおよび患者プラトーに対する信頼を分析した結果、特性プロファイルが低下していることが確認されており、彼らはこれを、酸化促進分解の結果として生じる炭化層形成によるものであると説明した。彼らは、結晶度を増大させる目的で、圧力をより高くすると共に温度をより高くしてポリエチレンの加工を促進することを提案した。このEyer氏の製品は、37℃で24時間10000 psi (6.9 N/mm<sup>2</sup>)で圧縮した時5%以上の変形(creeep)を示す。

医学分野における、最近数年間の中で最も注目すべき進歩の1つは、人工関節、特に両足支持関節が開発されたことである。足関節患者がより時にはベッドに横たわっている老人が再び歩くことができるように

なる。この段階に対する硬はUHMWPEである、と言うのは、これは必要とされる衝撃強度を有しているばかりでなく不利な血液反応を開始させないからである。しかしながら現在のところ、これらの人工関節は、年をとった活動量が少ない人々に限定されている、と言うのは、このポリマーは、より密いより活動的な人がリクレーションまたは雇用期間中に生じる低圧力で変形する傾向を示すからである。この変形は、プラスチック製の関節部材と本装置に取り付けられている磨かれた金属球との間に必要とされている密な封着度が損失することの原因となる。このような劣化により、歩行のための力分配が乱され、これが今度は、一層の変形と摩耗を生じ始めるのを促進する。最終的に、傷みが増すことで外傷を伴う修復手術が必要となる。本発明の1つの目的は、変形抵抗力が改良されている、従って拱居のポリエチレン関節部材で保持している早期初期のいくらかを取り除くUHMWPE人工関節を提供することにある。本発明はまた、他のUHMWPEを基とする人工装置、例えば特別な特性バランスが必要とされている、特に引張りモジュラスと変形抵抗能力に関する特別なバランスが必要とされる、例えばD3などの異形関節アセンブリなどでも優點を果し得る。

#### 発明の要旨

本発明の目的は、特に高い細高分子量のポリエチレン(UHMWPE)組成物、並びにそれらから得られる、例外的に低い変形と優れた引張り曲げ特性を有する成形品を提供することにある。

本発明のUHMWPE組成物は少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000の分子量を有する。また、加圧下で加工することによって製造される本発明のUHMWPEは2つの結晶組成

とも200MPaにまで上昇させ、そしてこの温度と圧力を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも1時間保持す。

(c) その後、圧力を少なくとも200MPa、好適には少なくとも300MPaに維持しながら、この成形品に温度勾配が生じるのを本質的に避けるようなゆっくりとした冷却速度で、この温度を約160°C-170°C以下、好適には160°C以下、最も好適には140°C以下にまで低下させることによる冷却を行い、そして

(d) この物品が閉鎖状態を防止するような構造的漸次的にかまたは同時に、約130°C以下、好適には120°C未満、最も好適には100°C未満の温度にまで冷却すると共にその圧力を約100kPaにまで下げる、

から本質的に成る方法で製造される。

目的として、段階(b)において、その物品、液体および反応物を約200-230°Cに加熱し、圧力をかけた後、この系をこの温度に保持しながら、ポリマーに結晶化熱をゆっくりと失わせて固化させる。また、この温度が約200°Cを超える場合、この加熱サイクルを行っている間の加圧する温度でも圧力をかけることができる。更に、その反応物の外側でポリマーの加熱を行うことによってその圧力容器より早く取り除くことも可能である、と言うのは、ポリエチレンは高い融解熱を有すると共に熱伝導特性を示すことでその加熱は非常にゆっくりとした過程であるからである。このポリマーは、特にその温度が160°C以上の場合は好適には酸化を防止する不活性雰囲気中のオーブン内で加熱される。このUHMWポリエチレンは溶融したとき流動しないことから、それらが熱いうちに取り除いて、変形させるとなくそれらをその予熱した

を有しており、これらの高い方が144°C(示差走査熱量計で測定した)であり、そして再溶融させた時の上記高い方の融点の低下は11°C以上であり、そして少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35の非結晶相組成を示し、そしてこれらは、二成分の分子鎖折り畳み面間隔を構成している結晶形態によって特徴づけられ、ここで、上記面間隔の1つのグループは、非常に高密度に折り畳み面長の層の一部が存在していることを反映して2000オングストローム以下であり、そして他のグループは500オングストローム未満である。

上記UHMWPE組成物の1つの特徴が引張りモジュラスは250-500kpsiであり、降伏引張り力は3.5-4.5kpsiであり、破断引張り力は4-9kpsiであり、引張りモジュラスは250-700kpsiであり、伸びは200-500%であり、ノッチアディブット衝撃抵抗力はノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、そして23°Cの温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧力における変形は1.4%未満である。この生成物は、下記の段階:

(a) 分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000、最も好適には少なくとも6,000,000のUHMWPEからミリング(milling)またはキャスト(casting)などで物品を生じさせ、

(b) この物品を、その物品に不溶性な液体、好適には水で本質的に満たされている圧力容器(例えばオートクレーブ)の中に入れ、この容器を少なくとも190°C、好適には200-260°Cの温度にまで加熱し、通常更に液体を加えることで、その容器内の圧力を少なく

圧力容器に移すことができる。

段階(c)では、そのポリマーが完全に結晶化するまでこれをその高圧下でゆっくりと冷却する必要がある。300MPaの圧力下で1,000,000以上の分子量を有するUHMWPEが示す結晶化温度は170-190°Cの範囲である。特にその圧力容器の構造が原因でそのポリマー自身自身の温度を測定する手段がない場合、このポリマーの温度がその容積温度より有意に高くないことを保証する目的で、この加圧した容器をゆっくりと冷却する必要がある。段階(c)では、また、その物品内に熱い温度勾配が生じるのを制限するかは回避する模式で冷却することにも非常に重要である。例えば、1インチ×5インチの材料では、1時間当たり約10°Cの冷却速度が適当である。1時間当たり10°Cを越えない冷却速度が好適であるが、1時間当たり約5°Cに及ぶ高い冷却速度を用いた時でも本発明の生成物が得られた。しかしながら、この場合の速度の場合、冷却を行っている間の温度勾配を制御する目的で、注意深い制御が必要とされる。従来技術で教示されているような急速冷却を行うと、本発明の物品が得られないであろう。本発明は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が原因となる成形品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチ(関節では通常少なくとも1インチ×少なくとも2インチ)である成形品を製造するとは明らかに異なる。このような物品は本発明の生成物を得るには一層、本発明の方法を用いてその温度勾配を制御する必要があることを見出した。

段階(d)において、その圧力を下げている間にそのポリマーの泡粒が生じないことを確保するには、如何なる特別な圧力でもその融点未満の温度にまでそのポリマーを冷却しておくことが必要とされる。と言うのは、この圧力を下げるとその融点が低下するからである。

任意の第五段階として、その物品の表面を冷却し腐らさず、即ち何らかの流体の影響を受けたポリマーが含まれている可能性がある外側の約2mmを除去することを推奨する。

上述した方法の生成物は、優れた物理特性を示すと共に何重下の変形に抵抗性を示すことで、人工代替部品にとって優れた材料である。

人工代替物の分野における利用性に加えて、これらの生成物は、これらの生成物が有する特別な特性を必要としている用途の用途でもまた有効であることが認められている。興味を持たれているのは成形品ばかりでなく、フィルムおよび繊維、並びにこの生成物の他の「用下」形態および成形品の形状形態もまた有用性を示すことが認識されるであろう。実施例5の生成物から生じたフィルムを実施例13で開示する。これらの実施例は単に説明的であり、本発明の生成物の他の成形および成形品形態も本発明の範囲内であることを意図している。従って、「物品(article)」は成形品と成形品形の両方を指しているものとす。

本発明の方法における「流体」は、工程条件に不活性でありそしてその加工すべきUHMWLPポリマーに悪影響を及ぼさないか或はそれに悪影響を及ぼさないようにされている流体、即ちまたは気体を意味している。本発明の生成物を製造している期間流体である流体を用いるのが有益であり得ることを思い出した。特に、上述した方法における段階(a)では、

あり、機械引張り応力が3.5-4.3kpsiであり、破壊引張り応力が4-6kpsiであり、引張りモジュラスが150-300kpsiであり、ノッチアディソット衝撃抵抗力がノッチ1インチ当たり15-25フートポンドであり、伸び率が200-1400%であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧縮力における変形が少なくとも2%未満であり、そして非外荷密度指数が少なくとも約0.35である、超高分子量のポリエチレンも提供する。このポリエチレンは、下記の段階:

- (a) 丹重量が40,000-1,000,000、好適には少なくとも1,000,000のUHMWLPをあらかじめミグまたはキャスティングなどで物品を生じさせ、
- (b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃、好適には320-355℃の圧力を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも3時間受けさせ、そして
- (c) この物品を約30℃以下の温度にまで急激なない様式で冷却する、

を含む方法を用い、圧力をかけない熱処理で製造される。他の態様と同様、この冷却速度は、その成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような速度である。このような圧力なし形態の生成物は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が相対となる成形品、即ちその物品の新寸法が少なくとも1インチ×少なくとも1インチ(断面で通常少なくとも1インチ×少なくとも2インチ)である成形品を製造するに特に有効性を示す。特に、この段階および本発明の重要性は、最小寸法として0.2インチ、即ち厚さが少なくとも0.2インチである物品を製造す

る薬品に入手可能なUHMWLPをから生じさせた成形品を、例えばアルゴンなどの無気体流体が入っている圧力容器の中に入れる(段階(b))。アルゴンを閉める場合、このUHMWLPを溶ステンレス鋼で取り巻くか、或は1988年12月2日付けで出願した米国特許番号07/278,912の部分継続である1988年12月22日付けで出願した米国特許番号07/288,575の部分継続である1989年1月24日付けで出願したS. L. およびHowardの米国特許番号07/426,918の部分継続である、1990年3月\_\_\_\_日付けで出願するS. L. 他の特許出願番号\_\_\_\_の中に記載されているのと同様な金属容器で取り巻くことによって、このポリマーの中にガスが透過するのを防止すべきである。上述したように、このポリマーに悪影響を及ぼさないか、或はそれに悪影響を及ぼさないようにされているか、まもなくは工程条件で不活性であることを条件として、アルゴンの代わりには他の気体流体を使用することも可能である。適切な保護したポリマー物品をそのガスが持っている圧力容器の中に入れた後、少なくとも200MPaの圧力をかけ、そしてこの圧力を約6時間かけて約220℃にまで加熱する。その後、この圧力を200MPa以上に維持しながら、その温度を1時間当たり約10℃を越えない速度で約160℃にまで「 ramped ) 降下させる。次に、この圧力を維持しながら、その温度を最大速度で50℃にまで「 ramped ) 降下させた後、その圧力を解放する。

本発明により、分子重が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000であり、正常に折り畳まれている結晶形態を有しており、そして折り畳みモジュラスが150-300kpsiで

ることを示す。

この加工なしで機械的に加熱した生成物も折り畳まれた結晶形態にあることで、その物理特性に比べて改良された伸び、弾性率および耐衝撃性を示す。好適な態様が破断伸び率が140%以上及び(実施例13)。しかしながら、この折り畳まれた結晶を有する生成物は、本発明の他の製造された加工形態のUHMWLPに匹敵するものではない。

既に示したように、本発明の生成物が非常に異なる特性は形状抵抗である。人工デバイス、例えばひびき、股関節、ひじ関節などは、如何なる実質的な変形も破壊的であり、極めて高価な外科手術を行うことの利点を失わせる。いくつかの用途では、更に高い変形、より高い硬さ、より高い伸びと共に特により高い機械引張り強度が必要とされている。本明細書の上に記述した4つの段階から成る加工工程の段階(a)と(b)の間に、その出展UHMWLPを不活性雰囲気中、大気圧下で280-355℃、好適には320-355℃の温度に少なくとも0.5時間、好適には少なくとも3時間加熱する予備的段階を挿入することによって、上記特性を示す生成物を得ることが可能であることを思い出した。このポリマーをできるだけその分解温度に近いうち(その分解温度に到達させることなく)に加熱すべきである。この熱ポリマーの冷却はゆっくりであるべきである。と言うのは、例えば冷水に浸漬することなどで非常に急激な冷却を行うとその内部に空隙が生じるからである。溶融時に大きな体積変化(約30%)が生じることでポリエチレンの熱伝導率が低いことが組み合わさって空隙が生じる。液体の中に留めてこのポリマーの冷却を生じさせるのが便利である。この熱ポリエチレンを直接その熱い圧力容器に入れるか、或は最初に冷却を行った後、

その深部の20℃にまで下ろしてその圧力容器の中に入れてもよい。  
また、本発明の上記折り畳まれた膜を有する生成物にその加圧方法の段階(b)、(c)および(d)を受けさせることによって、このような増強された特性を達成することが可能である。

その折り畳まれた膜を有する生成物からか減りか減りとも400.000の分子量を有する通常のUHMWPEを用いて直ぐ上に述べた如く製造したポリエチレン生成物が示す引張モジュラスは250-650kpsiであり、引張引張力力は3.5-5.4kpsiであり、引張引張力力は4-6kpsiであり、引張モジュラスは250-700kpsiであり、ノッチドアイゾット衝撃抵抗力はノッチ1インチ当たり12-25フィートポンドであり、破壊伸びは200-600%であり、23℃の室温および50%の相対湿度で24時間後の1kpsi圧縮力における変形は1.4%未満であり、そして非劣化係数は少なくとも0.28、非劣化率は少なくとも0.35である。この生成物には更に、結晶融点が144℃以上であり、再結晶させた時の上転点の低下が11℃以上であり、そして二相分間の折り畳み面間隔を有しており、ここで、上記面間隔の1つのグループが2000オングストローム以上であり、そして他のグループが500オングストローム未満であることによって特徴づけられる。

本発明の生成物の好適な特定係数は引張モジュラスは少なくとも350kpsiであり、その変形率は0.6%未満である。  
その出典UHMWPEを280-35℃にまで加熱する追加的予備段階もまた、上記製造した生成物よりも優れた特質を有すると考えられる。

異なる。本発明の生成物が示すIRCIは少なくとも0.28、好適には少なくとも0.35である。実際、0.7以上の値が得られる。従来、従来から知られているUHMWPEのIRCI値は0.3以上にすることはほとんどない。

以下に示す図および実施例を参照することで本発明が更に明瞭に理解されるであろう。これらの図において、図1は、アルゴンガスを用いて本発明の生成物を生じさせる工程で用いた装置の図式図であり、そして図2は、非圧延工程で用いた装置の図式図である。

これらの実施例において、標準ASTM試験を用いてその特性の大部分を測定する。

これらの物理的測定全てを一定湿度(50%の相対湿度)および温度(23℃)条件下で実施した。

以下に示す図例：

- ・ 潤滑用液体なしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ I型の引張り用材料、
- ・ クロスヘッド速度=0.2"/分(引張りモジュラス)
- ・ 2.0"/分(引張り力および伸び)、

を伴うASTM D-638に就いて、引張りモジュラス、最終的引張り強度、肉厚強度および伸びを測定した。

以下に示す図例：

- ・ 潤滑用液体を用いることなしにサンプルを機械加工して同形状または立方体を生じさせる、
- ・ サンプルの大きさを0.5"×0.5"×0.5"にする、
- ・ を伴うASTM D-6221に就いて、変形(クリープ)に対する蠕変

本発明の方法における不溶性界面は、工程条件に変化を示すと共に不溶性である気体状もしくは高気体の環境を意味している。適切な気体には窒素および貴ガスが含まれる。適切な高気体には、化学的に不溶性で熱的に安定な不溶性液体、例えばパーフルオロアルキルポリエーテル類(実施例10)などの高気体が含まれる。真空を用いることも可能であるが好適ではない。

短分子重なりポリエチレン(UHMWPE)を、本発明の目的で、メルトインデックス(AS-TMD-1238)が本質的にゼロでありそして換算比指数(RSV)が8以上、好適には25-30であることを定規される短分子重なり平均分子重なりが約400.000以上、通常1,000.000から10,000.000である短分子重なりポリエチレンとして定規する。固有粘度および分子重なりに対するRSVの関係は、P. S. Francis, J. Polymer Science, 31, 459 (1958)に示されているようにR. Chaigneが開発した関係である。

本発明の生成物が示す特性の特性は、それらが示す非劣化係数(IRCI)である。生成物の結晶度をかなり正確に反映しているこの特性は、通常のUHMWPEにおける特性よりも高い。この係数を測定するには、最初に断面面を機械加工することによってサンプルを得る。これらのサンプルを製造している間の加熱は避けるべきである。IRCIは、1305カイザー(cmm)の値に1894カイザー(cmm)の値の比率である。この1894cmmの値はその材料の結晶性質に起因しておりそしてその1305cmmの値の非晶質性質に起因していることから、その結晶度が上昇するにつれてIRCIが大きい

力を測定した。

以下に示す図例：

- ・ 潤滑用液体を用いることなしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ 典型的な引張り用材料の大きさを0.125"厚×0.5"幅×5"長にする、
- ・ スパンまたはゲージを2.0"にする(スパン/長さ比が16/1であることによってこれを決定)、
- ・ クロスヘッド速度=0.05"/分(スパンを基準にして計算)、を伴うASTM D-790に就いて、伸び特性を測定した。

以下に示す図例：

- ・ 潤滑用液体を用いることなしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ A型またはノッチドアイゾット(I20D)、
- ・ 試験片の大きさを0.5"×2.5"にする、
- ・ 頭部の底部から向かい側まで0.4"にする
- ・ 1.25"の新規末端(部材の末端からノッチの頭端まで)、
- ・ このノッチは、2.5度の指定角度でなくてはならない、
- ・ を伴うASTM D-256に示されているノッチドアイゾット試験を用いて、衝撃抵抗力を測定した。

本発明の全ての図例において、UHMWPEからリング、キヤシングなどで物品を生じさせる段階は、この方法の第一段階として(即ち加熱または予熱を行う前)か、或はこの方法の最終段階として(即ち冷却段階後)実施されるべきである。

改良された態様とされた態様を含む下記の非制限的実施例は、本発明の基本原理およびユニークな利点を説明するものである。本発明の種類および範囲から逸脱しない限り、種々の変更および修飾を行うことが可能である。

#### 実施例 1

この実施例で用いる材料は、American Hoechst Hostalen 415 GUR超高分子量ポリエチレンである。これを、直径が3"であり厚さが5'以下の押出器で入手した。この材料をUHMWPEと呼ぶものとする。この分子量は4-6百万であった。

長さが48"のステンレス鋼製単面シリンドラまたはスリーブ12の中に、UHMWPEの片11を1層以上入れた。このステンレス鋼の厚さは1/8"であった。このシリンドラの底にステンレス鋼製キャップ13を密着することによって、これらのシリンドラの底を閉じた。真空中15を密着するように改造したキャップ14の上にこのシリンドラの上部を密着することによってそれを密閉的に閉じた。次に、真空ポンプを用いてこのシリンドラの排気を行った後、その入り口を締め、そのUHMWPE片を完全に取って巻いている巻を緩めさせることによってそれを密封した。次に、この密封したシリンドラを、これらのシリンドラを15層保持するに充分な大きさを持つ封じ込め容器16の中に入れた。次に、この封じ込め容器16を、モリブデン加熱ユニット18が備わっている熱い均熱炉(HIP)ユニット17の中に入れた。これらのシリンドラの温度を監視する熱電対を加えた。

このHIP工程の基本特性は、全ての面周りに圧力を均一にかけながら充て物を均一に加熱することである。この場合に用いた均熱炉は7

ルボンであった。そのステンレス鋼板を用いて、そのUHMWPEがそのアルゴンに接触することを防止する。

この工程条件は下記の通りであった：

1. 39,000 psi (269.1 MPa) にまで圧力をかける。
2. 220°C にまで加熱する。
3. 220°C および 41,000 psi (282.9 MPa) の最小圧力で6時間保持する。
4. 1時間当たり10°C以下の速度で温度を160°Cにまで段階的に降下させる。この間の圧力を41,000 psi (282.9 MPa) 以上に維持する。
5. この圧力を41,000 psi (282.9 MPa) に維持しながら、最大速度で温度を50°Cにまで段階的に降下させる。
6. 50°C未満で圧力を下げてこのサイクルを終了する。

その後、これらのスリーブからそのUHMWPE材料を取り出して、物性試験用部品を加工した。この製造した材料が示す引張りモジュラス、曲げモジュラス、弾力、硬度および圧縮強度は、その出発材料(処理A)よりもずっと高いことを特徴する。

材料	DSC 融点 (°C)	密度 (g/cc)	IR CI
処理A	137.0-140.7°C	.93-.94	0.24
実施例1	148.0-152.0°C	.947	20.45

特性	処理A	実施例1
<u>引張り (ASTM D638)</u>		
モジュラス, kpsi	185	315
破壊応力, psi	4500	4688
降伏応力, psi	3476	4082
破壊伸び, %	262	227
<u>曲げ (ASTM D790)</u>		
モジュラス, kpsi	165	291
<u>圧縮 (クーパー) (ASTM D621)</u>		
両面, psi		
500	-0.5	0.3%
1000	1.6	0.7
2000	5.9	2.4

これらの生成物が示す特性に関する追加的証拠は、小角 (small angle) X線試験で得られるデータの中に見いだされる。本発明の材料に真に特徴的な、散乱図 (2シート) に対する、不明な部分を除いた (desmeared) 強度 (P. W. Schmidt, Acta Cryst., 13, 480 (1960) および Acta Cryst., 19, 938 (1965) の方法を用いた) (1×(2シート) 方形化 (square d)) の小角X線散乱プロットは、480オングストローム (2シート=0.184度における) および4610オングストローム (2シート=0.192度における) の範囲内には、結晶長間隔 (crystal long-spacings) に関連した2つの異なる散乱ピークを表している。低角 (lower angle) に低角面回折ピークが存在していることは、伸長したポリマー

結晶 (2000オングストローム以上の厚さを有する) の指示であり、一方より鋭い散乱している高角 (high-angle) ピークは、通常のより小さい結晶を有するPEに特徴的な厚さに相当している。これは、本主原料材料には2つの散乱ピーク (これらは、2000オングストローム以上および以下の両方の厚さに相当している) が存在していることの明らかな証拠を考えている。比較として、以前に特許が与えられたLupton社の、伸長した結晶を有するポリエチレンは、50から2000オングストロームの範囲内には検出される程の小角X線散乱の存在を全く示さないと報告されていた。この試験は、必然的に、本主原料材料とLupton社の材料とは顕著的に区別されることを実証している。

#### 実施例 2

この実施例で用いる材料は、Jet Plastics, Inc. から入手した超高分子量ポリエチレンである。

寸法が6"×11/8"の材料21を、ステンレス鋼製の柱なし筒状反応槽23の空の22の中に入れた。この空の22の直径は1.35"であり長さ約9"であった。

圧縮空気と電力が供給されている高圧流液ポンプ25を用いて、入り口24の所で空の22の中に水を供給した。同時に、この反応槽を取り巻いている電気ヒーター26を用いてこの反応槽を加熱した。

第一段階として、200 MPaの静水圧下でこの材料21を220°Cの温度にまで加熱した。この温度を220°Cに2時間維持しながらその圧力を300 MPaにまで上昇させた。更に2時間かけてこの温度を209°Cに降下させた後、4時間で約182°Cにまで降下させた。最後

に、1時間以内にブローワ27からの圧縮空気をその反応槽23に受けさせることによってその母材を4日までにまで冷却した後、その圧力を解放した。

この反応槽からその母材を取り出し、そしてその表面を削り落とす。この生成物、即ちその母材の本質的に中心部から採取したサンプルは、15.4.5℃のDSC融点を示し、そしてそれを再加熱すると、14.0℃のDSC融点を示した。

ASTM D-621に記した23℃の温度および50%の相対湿度で24時間1000psiの圧縮圧力を受けた時にこの材料が示す変形は0.4%のみであった。

この生成物が示す治の特性は下記の通りであった：

曲げモジュラス	- 250ksi以上
引張りモジュラス	- 300ksi以上
引張り応力(破壊)	- 3500psi以上
引張り応力(破壊)	- 4000psi以上
伸び(破壊)	- 500%未満

これらの母材結晶度数は0.5以上であった。

実施例2に記述した静水圧法は、本発明の生成物を製造するに最も好ましい方法である。この方法は重要な利点を有している。圧力伝達媒体である水は無害であると共に安価である。水圧は全ての方向に等しくかかり、その結果として本質的に均一な生成物が得られる。これは、水圧をピストンまたはラムでかける従来の技術で示されている方法に匹敵している。後者の場合、高い収縮性を示すポリマーはその熱が逃げるときに起こる歪みを示し、このことから、ピストンを進めて更にその圧力を均

均の冷却速度は4℃/時)；そして

1時間3分かけて33℃に冷却する；

のように変化させる以外は実施例2と同様な様式でまた、この実験を実施した。

両端の内側から得られる生成物は150℃で溶解し、そして再加熱すると135.5℃で溶融した。ASTM D-621に従って試験した時この生成物が示す変形は1%未満であった。その母材結晶度数は0.65であった。

#### 実施例5

図2に示す、内部直径が4"で長さが2"の一般の構造を有する反応槽に、3 1/8"×18 1/16"のUHMWPE母材(American Hoechst社、Hostalen GUR 415ポリマーから成る)を仕込んだ。この容器を閉じて脱気し、水を充填して23℃に加熱し、この時点で、水ポンプを用いてその圧力を300MPaにまで上昇させた。この実験が終了するまでこの圧力を維持した。この反応槽を210から230℃に3時間保持し、1時間かけて200℃までにまで冷却し、5時間かけて175℃までに冷却し(5℃/時)した後、7 1/2時間かけて80℃にまで冷却した。

その得られる生成物である母材はまだ脆状形態であり、ほとんど全く脆断を受けていなかった。その寸法は3 1/8"×17 15/16"であった。この材料の各断面から厚さが1/2"の末端片を切り取ると、均一な白色が見えた。これらの断面物に関してこの母材の中心から採取したサンプルは、20℃/分で加熱した時152.9℃(201 J/g)と152.1℃(207 J/g)の融点を示した。それらを再加

一にかけるのは困難である。その結果として得られるのは不均一な生成物である。

この方法で用いるには水が好適な状態液体であるが、気体に関して述べたのと同じ基準でもって、他の液体もまた有効性を示すと認識されるべきである。従って、他の水溶液に加えてメタノール、エタノール、グリセリン、グリコールなどが用いられる。

水溶液用として選択する場合は、その生成物の表面に所望の特性を与えるものであってもよい。

#### 実施例3

第一段階における圧力を300MPaにする以外は実施例2と同様な様式でこの実験を実施した。この材料を300MPaで220℃で4時間維持した。8時間かけてこの温度を190℃にまで低下させた。その後、1時間で100℃にまで冷却した。

この母材の両端の内側1/8"の所からサンプルを採取し、そしてこれらの融点は150.8℃と153.2℃であった。再加熱した時の融点はそれぞれ135.5℃と138.2℃であった。

この母材結晶度数は0.791であり、そしてASTM D-621に従って測定した時の変形は1%未満であった。これらの測定値は、その母材の中心部から採取したサンプルに関して得られたものである。

#### 実施例4

加熱/冷却サイクルを下記：

211℃および300MPaで加熱して1時間維持し；

300MPaで1時間かけて200℃に冷却し；

300MPaで5時間かけて180℃に冷却し(200-180

℃)の時の融点は137.5℃であった。

この母材の6インチ断片を鋸で切つて、物性試験用の厚さが3/16"の成形品を生じさせ、注意深く研削することによって、その最終的な厚さが1/8"の厚さに致んで除去した。その得られるポリマーは下記の特性を示した：

アイゾット	ノッチ1インチ当たり18.7フィートポンド
曲げモジュラス	298.9kpsi
引張り特性	
脆断応力	4190psi
応力(破壊)	5430psi
伸び(破壊)	280%
モジュラス	378.3kpsi
変形(1000psi荷重における)	0.6%

全てを室温で試験する。

結晶度指数(IRC1)は0.528であった。

#### 実施例6

の実験例では、僅て磨らな表面を有する生成物を試験した。

UHMWポリエチレン製プラグに面を向けて、直径が約1 1/2"で厚さが1/4"の厚いた真鍮を160℃でプレスした。この組込みを水圧下で冷却し、そして熱収縮性を示すTeflon FEP(両側)管の中に密封した。この操作は、実施例5で用いた容器内の静水圧室の中でこのポリエチレンの交換を行った。

この加熱冷却サイクルは下記の通りであった：



300MPaおよび210℃で1時間:

300MPaで1時間かけて210℃から200℃:

300MPaで6時間45分かけて200℃から178℃:そして

300MPaで2時間20分かけて178℃から23℃。

このポリエチレンは結晶し、その結果として、これらの直径はその際よりも小さかったが、このポリエチレンはその表面に結露していた。無様なり割がと、その表面は極めて滑らかであった。

この技術は、滑らかさが極めて重要である複雑な表面、例えばびきおよび絞屈部の延平人工物の加え支持表面またはモーター結ののための結受け表面などを製造するとき重要である。機械切断したポリマー類は非常に細かいリッジを常に残している。

#### 実施例7

内径直径が4'で長さ2'である図2の反応槽に、America HoeschtのHostalen GUR 415超高分子量ポリエチレンの3'×18'板材と水を仕込んで、名目上100psi (690kPa)の圧力をかけた。この系を170℃から176℃に加熱し、その状態で1時間保持した後、この圧力を300MPaにまで上昇させた。この温度を179-174℃に3時間保持し、その間にこのポリエチレンが結晶化した。この反応槽を1.7時間で79℃にまで冷却した。

サンプルを2つ採取した、即ち1つはこの板材の中心部から採取し、そしてもう1つはこの板材の外周部から1/2インチの所から採取した。DSCで測定した時の融点はそれぞれ150.9℃と150.4℃であり、それを再加熱した時の融点は136.6℃と137.3℃であった。

加工したHoescht GUR 415)を、N<sub>2</sub>雰囲気中325℃に5時間加熱した。この熱処理を迅速に、212℃に予熱した压力容器内に入れた。直ちにこの容器を密封し、水を用いて300MPaにまで加圧した。この冷却スケジュールは下記の通りであった:

65分かけて212℃から191℃、

63分かけて191℃から181℃、

2時間かけて181℃から175℃、

6時間26分かけて175℃から174℃、

3時間15分かけて174℃から45℃。

この板材を切断して試験用サンプルを生じさせた後、分析することでの下の結果が得られた:

#### DSC (未処理実物)

融点 (°C)	板材の中心部	板材の端から1cm
1回目の加熱	150.5	152.4
2回目の加熱	137.9	139.0
ΔT	12.6	13.4

#### 熱処理

1回目の加熱	198.8 J/g
2回目の加熱	134.4 J/g

#### 赤外線吸収係数

(板材の径5mmから切断したサンプル)

板材の方向 0.613

従って、この融点降下はそれぞれ14.3℃と12.7℃であった。この赤外線吸収係数は0.5であった。

#### 実施例8

この実施例は、直径400mmに制限するに相当な予備面を取ったならばその最適な冷却設備 (設備5) において1時間当たり34.5℃の加熱速度でそのポリマーを冷却することが可能であることを示すものである。

Jet Plastics, Inc.製UHMWPEの1インチ厚の板を用いた。水が入っている压力容器の中にこれを入れて、次の処理:

300MPaおよび220℃で2時間;

300MPaで50分かけて200℃にまで冷却;

300MPaで40分かけて177℃にまで冷却;

300MPaで1時間かけて35℃にまで冷却;

を受けた。

この板材の末端から半インチの所で採取した試験サンプルと、その中心部から採取した試験サンプルは、153.8℃のDSC融点を示し、これを再加熱すると139.7℃のDSC融点を示した。

この材料にASTM D-621に規定する23℃および50℃の相対湿度で24時間1000psiの圧縮圧を受けた時の変形は0.5%であった。

#### 実施例9

ポリマーを325℃に予熱することによって製造した、変れた増幅UHMWポリエチレン

UHMWポリエチレンの3-1/16'×15'板材 (PolyH)

板材方向に対して直径

0.533

曲げモジュラス, ksi

424.0

386.1

変形 (タワール) (1000psi変形における)

板材の方向 0.4

板材方向に対して直径 0.6

密度 (g/ml)

比重カラム 0.9595

赤外線 0.957, 0.958

引張り特性:

板材の方向 (引張り軸) (1型)	板材方向に対して直径 (3-1/2"試験機材) (V型)
引張り	4743 4515
引張り	4758 4526
引張り	4743 5614
引張り	4758 5005
引張り	4396 5004
引張り	3695 5040

モジュラス, ksi

611.1 520.3

613.0 513.9



各温度の サンプル時間 時・分	試験温度 ℃	結晶度指数 (IRによる)
4:00	250	0.232
20:00	250	0.244
4:00	293	0.264
0:1	293	0.230
4:00*	230・325	0.374
1:00*	334・335	0.378
1:00*	340・342	0.391

\* 以下のパラグラフの中に記述するように、Teflon (商標) フィルム内に包み込んだサンプルをWoods金具の下に包めることによって加熱。

#### UHMW P Eを加熱する時の時間の決定

Hoeschst Hostalen GUR 415の棒状形部から切り取った小型立方体 (3/4") のUHMW P Eを、Teflon (商標) フィルムの中に包み込み、ガラス棒に押し付けて、Wood金具用表層の下に押し込んだ。これらの立方体の1つの中に小型熱電対を挿入して322-329℃浴の中に包み込んだ時、このサンプルの中心部が321℃に到達するには12分間要した。各温度における時間 (この浴に入れた時間ではなく) を下記の如く記録する。これらのサンプルをその浴から取り出し、ガラス棒に結晶体の中に包み込んで、ゆっくりした冷却が生じようとし、そしてこれが80℃に到達するには1.5時間要した。結晶度指数を測定することによって変化の度合を測定した。

	5113 (平均)	4690 (平均)	
破断	5361	4690	
	4664	4673	
	5113 (平均)	4689 (平均)	-14

#### 破壊伸び (%)

	330	490	
	300	500	
	315 (平均)	495 (平均)	+57
モジュラス、ksi	208.4	244.6	
	210.5	253.7	
	208.8 (平均)	248.1 (平均)	+19

#### 引げモジュラス、ksi

	124.4	151.5	
	137.1	146.8	
	130.7 (平均)	148.1 (平均)	+14

#### アイソット衝撃 (ノッチ1インチ当たりのフィート・ポンド)

	15.95	19.97	
	20.81	22.68	
	18.37 (平均)	21.32 (平均)	+16
変形 (クリープ) (1000psi荷重における%)			
	1.8	1.6	-17
	1.7	1.3	

同様に、例えばN<sub>2</sub>の不活性雰囲気中で、異なるUHMWポリエチレン

320-325℃ における時間サンプル (時:分間) 加熱なし	結晶度指数 (IRによる)
0:10	.258
0:20	.261
1:00	.330
4:00	.374

#### UHMW P Eの熱処理 (大規模)

UHMWポリエチレン製の、直径が3"の18'棒状 (Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415, m. w. 4-6百万) を、真空中325℃で4時間加熱した (65B)。この棒状を切断して、実験を行なうための同じ出発ポリマーの棒状と同様な試験片を生じさせた。試験を逐次的に実施した。

DSC	未処理ポリマー	熱処理 より得た (低い温度域)	差 (%)
融点 (℃)	138.7	137.5	
融解熱 (J/g)	154.5	197.5	+28
結晶度指数 (IR)	0.258	0.386	+50
引張り強度			
応力, psi	3380	3694	
	3456	3642	
	3418 (平均)	3668 (平均)	+7.3
最大	5361	4706	
	4664	4673	

ン (Himont 1900, m. w. 1,000,000) の3"直径棒状を加熱処理した。この生成物が伸びと衝撃性強度は非常に改良されていた。

DSC	未処理 ポリマー	熱処理	差 (%)
融解熱 (J/g)	166.3	180.7	+15
結晶度指数 (IR)	.284	.379	+33
引張り強度			
応力, psi			
破断	3544	3721	
	3703	3589	
	3622 (平均)	3655 (平均)	-0
最大	7387	6045	
	7190	5999	
	7289 (平均)	6272 (平均)	-14
破壊伸び (%)			
	300	343	
	216	283	
	208 (平均)	318 (平均)	+53
引張り伸び (%)			
	16.6	20	
	20	16.6	

モジュラス, kpsi

128.4	212.7	
216.2	192.7	
202.7(平均)	202.7(平均)	0

アイゾット衝撃 (ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)

13.05	24.26	
11.94	17.12	
12.49(平均)	21.09(平均)	455

より高い温度で4時間加熱した時の効果

UHMWPEサンプル母材 (18"×3"直径) (Westlakeが加工した Hoechst Hostalen GUR 415) を、以下に示す温度で4時間、真空下のオーブン内で加熱した後、室温まで冷却して試験を行った。

温度 (°C)	アイゾット 指数	引張り特性			
		アイゾット フィートポンド/ ノッチ1インチ	降伏 ksi	モジュラス ksi	伸び (%)
そのまま	0.24	19.1	3100	210	215
215	0.246	22.7	3100	250	435
234	0.17	21.8	3000	300	893
242	0.134	20.7	4100	240	1100
249	0.270	16.8	4100	250	1335
355	0.492	2.1	4200	200	1670

これらの結果は、320°C以上の温度で4時間熱処理すると特性が著しく回復されることを示している。

サンプルDSC1項目の加熱:

融点 (°C)	A	B
融解熱 (J/g)	219.8	209.5

2項目の加熱:

融点 (°C)	135.5	136.6
融解熱 (J/g)	141.2	144.9
結晶度指数 (IR)	0.566	0.567

引張り特性:応力, psi

降伏	4149	4076
最大	7448	8138
破壊	7448	8138
伸び (%)	323	346
モジュラス, kpsi	363.6	358.2

クリープ (%) 0.6 0.6

アイゾット衝撃 15.9 15.8

(ノッチ1インチ当たりのフィートポンド)

実施例13

実施例5と同様に製造した増量された超高分子量ポリエチレンの5.75"断片を削り取って、それぞれ厚さが1ミルと5ミルのフィルム2枚 (AおよびB) を生じさせた。下記の特性が得られた (1つのフ

実施例12

American Hoechst Hostalen GUR 415超高分子量ポリエチレンの、直径が3"で厚さが1.8"の母材 (ロッド) を、オーブンの中で加熱した後、大きな熱プレートの上で180°Cに加熱した低分子量ポリエチレンの1/16"シートの上にその熱母材を転がすことによって、低分子量のポリエチレンをそれをカプセル封じた。このカプセル封じた母材の上に「Teflon」ポリテトラフルオロエチレンフィルムの介在シートを保持することで、その熱プレートに粘着するのを防止した。この母材の末端を同様に密封した。この「Teflon」フィルムをそのカプセル封じた母材の上に保持することで、その反応層中で粘着が生じるのを防止した。

この母材を真空雰囲気下で225°Cに加熱した後、225°Cでその反応層に移した。密封した後、この反応層の圧力を300MPaにすると、それによってこの温度が237°Cに到達した。この反応層を、5時間で180°Cにまで冷却した後、この温度で3時間保持した。この温度を170°Cにまで低下させ、この温度で3時間保持した後、ゆっくりと150°Cにまで冷却し、これからは急速冷却した。

この母材を、カットしたままだけにして機械加工することにより、2層の試験片 (AおよびB) を生じさせたが、これらは下記の結果を得た:

フィルムサンプルに対して5回試験を行った平均):

サンプル引張り特性:応力, psi

	A	B
降伏	3035	3108
最大	6554	4083
破壊	6481	4083
5%伸び	2667	2705
モジュラス, kpsi	129.7	185.8
破壊伸び (%)	470	237.8

これらの削り取ったフィルムを抽出し伸延の中で140°Cで熱延伸した。その5ミルフィルムの1片を1つの方向に6倍延伸した (C)。その5ミルフィルムの2番目の片を両方向に3倍延伸した (D)。

サンプル引張り応力, psi

	C	D
降伏	37,819	13,720
最大	42,058	19,358
破壊	46,426	18,995
引張りモジュラス, kpsi	93.3	94.9
破壊伸び (%)	56	132.4

厚さ(ミル) 2.6 1.6

# 社 限

この実験では、米国特許第3,944,536号の実施例1の様式で生成物を製造した。

寸法が $1/4 \times 1/4 \times 1/8$ インチ厚である。本朝紙の管上に配座した試験片1で用いた超高分子量子ポリエチレンのサンプルを、大気圧下の熱プレート上で、ポリテトラフルオロエチレン製ウィルムの間に置いて上側の温度を160℃にして下側の温度を270℃にすることで加熱した。

この冷却させたサンプルを迅速に室温の油圧プレスに移し、ここで、このサンプルに8トン(約250,000psiまたは約1600MPa)の圧力を受けさせた。最大圧力を達成するには1.6秒要した。この得られたポリマーの試験を行った。これが示す非弾性模量指数は0.199であった。これらの融点は134.5℃であり、再加熱すると134.4℃であった。

## 実施例14

UHMWPEの棒材2本(18"×3"直径)(Weatlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415)を、335℃から345℃の強制N<sub>2</sub>オープン内で4時間加熱した。このオープンをやくりと室温にまで冷却した。

この棒材の1本を圧力容器の中に入れ、220℃で2時間加熱した後、圧力容器から取り出して水を置いて300MPaにまで加熱した。この温度を2時間かけて185℃にまで冷却し、続いて約174℃にまで冷却し、

このUHMWPE棒材が均一に加熱されて有意な温度勾配が存在しないことを保証した。次に、この圧力を33,000psi(228MPa)にまで上昇させた。この温度をこの実験を通して維持した。1時間後、この温度を3時間かけて175℃にまで緩慢降下させた(約25℃/時間の冷却速度)。175℃の温度を1時間維持した後、この圧力勾配を2時間かけて75℃にまで冷却した。次に、この圧力を解放し、そしてこのオートクレーブからその棒材を取り出した。

評価を行う目的で、この棒材から長さ12"のものを切り取った。この棒材の中心部から採取したサンプルを用いてDSC分析を行った。これらの融点曲線は2つのピークを示しており、その1つは139℃であり1つは148℃であり、そしてその高い方のピークの方が大きかった。このサンプルを冷却して再加熱すると、135℃に単一の融点ピークが観察された。この棒材の中心部から採取したサンプルの密度は0.946g/mlであり、その結晶度指数(IRC1)は0.854であった。ASTMの1度引張り用試験片をその棒材から製造して、下記の試験結果が得られた:

モジュラス, kpsi	329
引張り応力, 降伏, kpsi	3.79
引張り応力, 降伏, kpsi	4.94
伸び(%)	334

0.5"立方体形状のクレープ用試験片もまたその棒材の中心部から製造した。1000psiの荷重下で観察された変形は1.4%であった。

## 実施例16-22

実施例16、18および21ではHoeschst Hostalen

この温度で2時間保持し、5時間かけて150℃にまで冷却した後、90℃にまで急冷した。全ての冷却を300MPa圧力下で実施した。両方の棒材から試験片を切り取って試験し、下記の結果が得られた:

	融点	融点で圧力降下
DSC		
融点(℃)		
1回目の加熱	139.7	147.9
2回目の加熱	134.7	136.1
融解熱(J/g)	20.7	21.9
1回目の加熱	211.2	245.6
2回目の加熱	182.5	198.8
引張り特性		
応力, psi	3930	4778
降伏	6023	5157
破断	5779	5102
モジュラス, kpsi		415.2
伸び(%)	18	7
降伏	920	532
引張り強度		
(ノット1インチあたりのフィートンズ)	22.6	22.2
結晶度指数	0.446	0.812

## 実施例15

5"の内部直径と約70"の長さを有する、図2に示すと同様な構造を有する反応槽に、Poly Hi, Inc. が製造したHoeschst Hostalen GUR 415 UHMWPEの4"×60"棒材を仕込んだ。この容器を密封して密閉し、水を充填した後、1.5時間かけて250℃にまで加熱した。この温度を更に2時間維持することで、

GUR 415 UHMWPE棒材の寸法が3"×60"である以外は、実施例15の操作を次の実施例で用いた。各実施例における増量を行うための温度は250℃であった。上述した如く加熱した、増量を行うための圧力および特性を以下の表に挙げる。

試験片	プレス (psi)	モジュラス (psi)	TR (FT) (psi)	TR (IN) (psi)	クレープ (%)	IRI	密度 (g/ml)
14	33	295	3.49	4.82	1.4	0.393	0.943
17	29	226	2.56	4.82	0.304	0.940	
18	29	258	3.21	4.48	0.281	0.938	
19	35	261	3.96	5.53	1.2	0.373	0.949
20	27	405	4.12	5.53	9.97	0.401	0.925
21	27	424	4.58	5.39	0.410	0.951	
22	29	424	3.12	5.54	0.95	0.419	0.951

実施例16-22の各試料は各々それらのDSC融点曲線の中に2つのピークを示している。このような二相性により、実施例16-22は、このポリマーの高い方の分子量を有する部分が示す伸長した結晶形態と、このポリマーの低い方の分子量を有する部分が示す折り畳まれた結晶形態との混合物であることが示されている。実施例16-22の結果は更に、異なる重量および分子分布を示すポリエチレンを選択することによって組成物を変化させることを示している。

補正書の享し(簡訳文) 提出書(特許法第184条の8)

平成6年5月27日

特許庁長官 麻生 寛 殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/US92/10005

## 2. 発明 の 名 称

超高分子量のリニアポリエチレン、製品および製造方法

## 3. 特 許 出 願 人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州19888ウイミントン・マサチューセッツ1007

名 称 イー・アイ・デュボア・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

## 4. 代 理 人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本 自 転 車 会 社

氏 名 (6078)弁理士 小田 島 平 吉

電 話 3585-2256 (ほか1名)

## 5. 補正書の提出年月日

1993年10月22日

## 6. 簡訳書の頁数

(1) 補正書の享し(簡訳文)

1 頁



なる。この開裂に対する鍵はUHMWPEである、と言うのは、これは必要とされる衝撃強度を有しているばかりでなく不利な血液反応を開始させないからである。しかしながら重要なところ、これらの人工関節は、所をたった運動量が少ない人々に限定されている、と言うのは、このポリマーは、より容易より運動的な人がリクレーションまたは雇用期間中に生じ降る圧力で変形する傾向を示すからである。この変形は、プラスチック製の関節関節面と大抵に取り付けられている磨かれた金属との間に必要とされている変形性が損失することの原因となる。このような変形により、歩行のための力配が乱され、これが今度は、一層の変形と摩耗が生じるのを進める。最終的に、痛みが増すことで外傷を伴う修復手術が必要となる。本発明の1つの目的は、変形抵抗性が改良されている、従って関節のポリエチレン関節面と摩擦している寿命期間のいくらかを取り除くUHMWPE人工関節を提供することにある。本発明はまた、他のUHMWPEを基とする人工関節、例えば特別な特性バランスが必要とされている、特に引張りモジュラスと変形抵抗性に關する特別なバランスが必要とされている、例えばびびなどの異形関節アセンブリなどでも機能を実現する。

## 発 明 の 経 緯

本発明の目的は、粘り強い超高分子量のリニアポリエチレン(UHMWPE)結成物、並びにそれから得られる、例外的に低い変形と優れた引張り特性を示す成形品を提供することにある。

本発明のUHMWPE結成物は少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000の分子量を有する。また、加圧下で加工することによって製造される本発明のUHMWPEは2つの結晶融点

「Kunststoffe German Plastics 77」(1987)の617-622頁に記載されている装置が「代替関節用超高分子重ポリエチレン」である結成物の中でEyrer社は、UHMWPE製の関節代替物の使用寿命には限界があると指摘している。修正された250個以上の関節用カップおよび股骨プラチナに対する摩擦を分析した結果、特性プロファイルが変化していることが観察されており、彼らはこれを、熱化熱分解の結果として生じる後結晶化によるものであると説明した。彼らは、結晶度を増大させる目的で、圧力をより高くすると共に温度をより高くしてポリエチレンの加工を適宜にすることを提案した。このEyrer社の製品は、37℃で24時間1000psi(6.9N/mm<sup>2</sup>)で圧縮した時5%以上の変形(creep)を示す。

ヨーロッパ特許出願公開0.373.800号(E. I. du Pont de Nemours and Company)には、この材料を一般的には支持表面として用いるに有効にする、特に人工関節用カップとして用いるに有効にする、ユニークな特性組み合わせを示す成形品の形態で、新規な超高分子重リニアポリエチレンが開示されている。この物品を製造する新規な方法も開示されている。しかしながら、この出願には、200-800MPaの圧力かまたは280-320℃または340-355℃の温度を受けさせたUHMWPEで見いだされる特性は開示されていない。

近年分野における、最近数年間の中でも最も注目すべき進展の1つは、人工関節、特に肩変形関節が開発されたことである。肩変形関節および時にはベッドに横たわっている老人が再び歩くことができるように

を有しており、これらの高い方は144℃(示差走査熱量計で測定して)であり、そして再結晶させた時の上昇率1%の融点の低下は11℃以上であり、そして少なくとも約0.28、好適には少なくとも0.35の平均結晶度指数を示し、そしてこれらは、二重分布の分子重量分布を有する材料を構成している結晶形態によって特徴づけられ、そして、上記関節面の1つのグループは、非常に高密度に於いて分子重量の二重が存在していることを反映して200nm(2000オングストローム)以上であり、そして他のグループは50nm(500オングストローム)未満である。

上記UHMWPE結成物の1つの態様が表すポリモジュラスは1.7-3.45GPa(250-500kpsi)であり、引張り強度は24-31MPa(3.5-4.5kpsi)であり、引張りモジュラスは28-62MPa(4-9kpsi)であり、引張りモジュラスは1.7-4.8GPa(250-700kpsi)であり、伸びは20-500%であり、ノッチダイアゾン衝撃抵抗力はノッチ1m当たり641-1335Nm(1インチあたり12-25フィートポンド)であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間浸漬の7MPa(1kpsi)圧力における変形は1.4%未満である。この生成物は、下記の段階で：

(a) 分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000、最も好適には少なくとも6,000,000のUHMWPEからミリング(milling)またはキャスト(casting)などで物品を生じさせ、

(b) この物品を、この物品に不溶性な液体、好適には水で本質

的に満たされている圧力容器（例えばオートクレーブ）の中に入れ、この容器を少なくとも190℃、好適には200～260℃の温度にまで加熱し、通常更に液体を加えることで、この容器内の圧力を少なくとも200MPaにまで上昇させ、そしてこの温度と圧力を少なくとも0.5時間、好適には少なくとも1時間維持し、

(c) その状、圧力を少なくとも200MPa、好適には少なくとも300MPaに維持しながら、この成形品内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるようなゆっくりとした冷却速度で、この温度を約160℃～170℃以下、好適には160℃以下、最も好適には140℃以下にまで低下させることによる冷却を行い、そして

(d) この物品が再冷却するのを防止するような様式で逐次的に、または同時に、約130℃以下、好適には120℃未満、最も好適には100℃未満の温度にまで冷却すると共にその圧力を約100kPaにまで下げ、

から本質的に成る方法で製造される。

別態として、段階(b)において、その物品、液体および反応物を約200～230℃に加熱し、圧力をかけた後、この系をこの温度に保持しながら、ポリマーに降着化をゆっくりと失わせて固化させる。また、この温度が約200℃を超える場合、この加熱サイクルを行っている間の如何なる温度でも圧力をかけることができる。更に、その反応物の外周でポリマーの析出を行うことによりその圧力容器をより効率的に用いることも可能である、と言うのは、ポリエチレンは高い融解熱を有すると共に無結晶特性を示すことでその加熱は非常にゆっくりとした過程であるからである。このポリマーは、特にその温度が160℃以上の

cm (0.2インチ)、即ち厚さが少なくとも0.5cm (0.2インチ) である物品を製造すると明らかになる。このような物品で本発明の生成物を導くには一層、本発明の方法を用いてその温度勾配を制御する必要があることを具し出した。

段階(d)において、その圧力を下げている間にそのポリマーの析出が生じないことを確保するには、如何なる特別な圧力でもそれの融点未満の温度にまでそのポリマーを冷却しておくことが必要とされる、と言うのは、この圧力を下げるとその融点が低下するからである。

従来の第五段階として、その物品の表面を剥り落とす、即ち厚さの液体の影響を受けたポリマーが含まれている可能性がある外側の約2mmを除去することを提案する。

上述した方法の生成物は、優れた強度特性を示すと共に両面下の形状に臨空力を示すことで、人工代替部品にとって優れた材料である。

人工代替物の分析における利用性に加えて、これらの生成物は、これらの生成物が有する特別な特性を必要としている他の用途でもまた有効であることが明らかになっている。興味を持たれているのは成形品ばかりでなく、フィルムおよび繊維、並びにこれらの生成物の他の「川下」形態および未成形品の類似形態もまた有効性を示すことが確認されるであろう。実施例5の生成物から生じさせたフィルムを実施例13で例示する。これらの実施例は単に説明用であり、本発明の生成物の他の成形および未成形形態も本発明の範囲内であることを意図している。従って、「物品(article)」は成形品と未成形品の両方を包括しているものとす。

本発明の方法における「流体」は、工程条件に不活性でありそしてこ

の加工すべきUHMWポリマーに溶解性を与えないかまたはそれに溶解性を与えないようにされている液体、蒸気または気体を意味している。本発明の生成物を製造している気体状態である流体を用いるのが有益である。特に、上述した方法における段階(a)では、組織的に入手可能なUHMWLPDから生じさせた成形品を、例えばアルゴンなどの知気状態流体が入っている圧力容器の中に入る（段階(b)）。アルゴンを用いる場合、このUHMWLPD物品を蒸気状態に取回し、或は非圧縮性5.037、928等(LI値)およびPCT/US89/05622(LI値)の範囲に記述されているのと同様な金属容器で取り扱うことによって、このポリマーの中にガスが透過するのを防止すべきである。上述したように、このポリマーに溶解性を与えないか、或はそれに溶解性を与えないようにされているか、きもなければ二相流体下で不活性であることを条件として、アルゴンの代わりに他の気体状態流体を使用することも可能である。

段階(c)では、そのポリマーが完全に降着化するまでこれをその高圧下でゆっくりと冷却する必要がある。300MPaの圧力下で、100,000以上の分子量を有するUHMWLPDが析出する降着化速度は170～190℃の範囲である。特にその圧力容器の透過が制限でそのポリマーそれ自身の温度を測定する手段がない場合、このポリマーの温度がその容器温度よりも有意に高くなることを保証する目的で、この加圧した容器をゆっくりと冷却する必要がある。段階(c)ではまた、その物品内に強い温度勾配が生じるのを制限するかは回避する様式で冷却することも非常に重要である。例えば、2.5cm×1.5cm (1インチ×6インチ)の棒材では、1時間当たり約10℃の冷却速度が通常必要である。1時間当たり10℃を超えない冷却速度が好適であるが、1時間当たり約3℃に及ぶ高い冷却速度を用いた時でも本発明の生成物が得られた。しかしながら、この装置の速度の場合、冷却を行っている間の温度勾配を制限する目的で、注意深い制御が必要とされる。急速冷却を行うと、本発明の物品が得られないであろう。本発明は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が問題となる生成品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも2.5cm (1インチ) × 少なくとも2.5cm (1インチ) (総断面積は少なくとも2.5cm (1インチ) × 少なくとも2.5cm (1インチ)) である生成品を製造するに特有の特性を示す。特に、この段階および本発明の装置は、最小寸法として0.5

の加工すべきUHMWポリマーに溶解性を与えないかまたはそれに溶解性を与えないようにされている液体、蒸気または気体を意味している。本発明の生成物を製造している気体状態である流体を用いるのが有益である。特に、上述した方法における段階(a)では、組織的に入手可能なUHMWLPDから生じさせた成形品を、例えばアルゴンなどの知気状態流体が入っている圧力容器の中に入る（段階(b)）。アルゴンを用いる場合、このUHMWLPD物品を蒸気状態に取回し、或は非圧縮性5.037、928等(LI値)およびPCT/US89/05622(LI値)の範囲に記述されているのと同様な金属容器で取り扱うことによって、このポリマーの中にガスが透過するのを防止すべきである。上述したように、このポリマーに溶解性を与えないか、或はそれに溶解性を与えないようにされているか、きもなければ二相流体下で不活性であることを条件として、アルゴンの代わりに他の気体状態流体を使用することも可能である。

適切な降着したポリマー物品をそのガスが入っている圧力容器の中に入れた後、少なくとも200MPaの圧力をかけ、そしてこの容器を約6時間かけて約200℃にまで加熱する。その後、この圧力を200MPa以上に維持しながら、その温度を1時間当たり約10℃を減らす速度で約160℃にまで「原料(rampe d)」を下げさせる。次に、この高圧を維持しながら、その温度を最大400度で50℃にまで「原料」を下げさせた後、その圧力を解放する。

本発明によりまた、分子量が少なくとも400,000、好適には少なくとも1,000,000であり、正常に折り畳まれている結晶形態を有しており、そして表すゆけモジュラスが1.0～2.1GPa (15

0-300 kpsi) であり、融伏引張り応力が24-30 MPa (3.5-4.3 kpsi) であり、破壊引張り応力が28-41 MPa (4-6 kpsi) であり、引張りモジュラスが1.0-2.1 GPa (150-300 kpsi) であり、ノットアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1mm当たり801-1335 Nm (1インチ当たり15-27 フットポンド) であり、破壊伸びが200-1400%であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後のTMPa (1 kpsi) 圧力における変形が少なくとも2%未満であり、そして赤外線吸収係数が少なくとも約0.35である。高分子量のポリエチレンも提供される。このポリエチレンは、下記の段階:

(a) 分子量が400,000-1,000,000、許容には少なくとも1,000,000のUHMWPEからミリングまたはキャスティングなどで物品を造り、

(b) 上記物品に、不活性雰囲気中、280-355℃、許容には320-355℃の温度を少なくとも0.5時間、許容には少なくとも3時間受けさせ、そして

(c) この物品を約130℃以下の温度にまで急速でない様式で冷却する、

を造る方法を用い、圧力をかけない熱処理で製造される。他の態様と同様、この冷却速度は、その成形系内に温度勾配が生じるのを本質的に避けるような速度である。このような圧力なし態様の生成物は、その冷却段階を行っている間の温度勾配が問題となる成形品、即ちその物品の断面寸法が少なくとも2.5 cm (1インチ) 未満かつ少なくとも2.5 cm (1インチ) (両端では通常少なくとも2.5 cm (1インチ) 未満かつ

も5 cm (2インチ) である成形品を製造するに特に有効性を示す。特に、この段階および本発明の複製性は、最小寸法として0.5 cm (0.2インチ)、即ち厚みが少なくとも0.5 cm (0.2インチ) である物品を製造するときに明らかになる。

この加圧なしで熱的に加熱した生成物も折り畳まれた線形態にあることで、その出発材料に比べて改良された伸び、結晶度および耐衝撃性を示す。好適な態様が示す破壊伸びは約1400%に及ぶ(実施例11)。しかしながら、この折り畳まれた線有する生成物は、本発明のその増強された加圧態様のUHMWPEに相当するものではない。

底に示したように、本発明の生成物が示す非常に重要な特性は変形抵抗性である。人工デバイス、例えばびき、股関節、ひじ関節などでは、如何なる実質的な変形も臨時的であり、極めて高価な外科手術を行うことの利点を失わせる。いくつかの用途では、更に低い変形、より高い堅さ、より高い伸びと共に特に高い融伏引張り強度が必要とされている。本明細書の上に記述した4つの段階から成る加工工程の段階(a)と(b)の間に、その出発UHMWPEを不活性雰囲気中、大気圧下で280-355℃、許容には320-355℃の温度に少なくとも0.5時間、許容には少なくとも3時間加熱する予段階を挿入することによって、上記特性を示す生成物を得ることが可能であることを思い出した。このポリマーをできるだけその分解温度に近い温度(その分解温度に到達させることなく)に加熱すべきである。この熱ポリマーの冷却はゆっくりであるべきである、と云うのは、例えば熱水に浸漬することなどで非常に急速な冷却を行うとその内部に変形が生じるからである。段階時に大きな弾性変化(約30%)が生じることとポリエチレン

の熱伝導性が低いことが組み合わさって変形が生じる。地味体の中に包んでこのポリマーの冷却を生じさせるのが便利である。この熱ポリエチレンを直接その高い圧力容器に入れるか、或は最初に冷却を行った後、その標準約200℃にまで予熱してその圧力容器の中に入れてもよい。また、本発明の上記折り畳まれた線有する生成物にその加圧力の段階(b)、(c)および(d)を受けさせることによって、このような増強された特性を達成することが可能である。

その折り畳まれた線有する生成物から成るものは少なくとも400,000の分子量を有する通常のUHMWPEを用いて直ぐ上に記述した如く製造したポリエチレン生成物が示す曲げモジュラスは1.7-4.5 GPa (250-650 kpsi) であり、融伏引張り応力は24-37 MPa (3.5-5.4 kpsi) であり、破壊引張り応力は28-41 MPa (4-6 kpsi) であり、引張りモジュラスは1.7-4.8 GPa (250-700 kpsi) であり、ノットアイゾット衝撃抵抗力がノッチ1mm当たり641-1335 Nm (1インチ当たり12-25 フットポンド) であり、破壊伸びは200-600%であり、23℃の温度および50%の相対湿度で24時間後のTMPa (1 kpsi) 圧力における変形は1.4%未満であり、そして赤外線吸収係数は少なくとも約0.28、許容には少なくとも0.35である。この生成物は更に、結晶融点が一44℃以上であり、再溶解させた時の上記融点の低下が一1℃以上であり、そして二相分間の折り畳み面間隔を有しており、ここで、上記面間隔の1つのグループが200 nm (2000 オングストローム) 以上であり、そして他のグループが50 nm (500 オングストローム) 未満であることによって特徴づけられる。

本発明の生成物の好適な特徴態様が示す引張りモジュラスは少なくとも2450 MPa (350 kpsi) であり、その変形値は0.8%未満である。

その出発UHMWPEを280-355℃にまで加熱する追加の予段階もまた、上記記述した生成物よりも優れた特質を有するものと考えられる。



他方、従来から知られているUHMWLPのIRC値は0.3以上になることはほとんどない。

これらの実施例において、標準ASTM試験を用いてその特性の大部分を測定する。

これらの物理的測定を全てを一定温度(50%の相対湿度)および湿度(23°C)条件下で実施した。

以下に示す条件:

- ・ 磨削用液体なしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ I型の引張り用棒材、
- ・ クロスヘッド速度=0.5 cm (0.2") /分 (引張りモジュラス) 5.0 cm (2.0") /分 (引張り応力および伸び)

を伴うASTM D-638に従って、引張りモジュラス、最終的引張り強度、降伏強度および伸びを測定した。

以下に示す条件:

- ・ 磨削用液体を用いることなしにサンプルを機械加工して円板状または立方体を生じさせる、
- ・ サンプルの大きさを1.3 cm (0.5") × 1.3 cm (0.5") × 1.3 cm (0.5")にする、

を伴うASTM D-621に従って、変形(クリープ)に対する抵抗力を測定した。

以下に示す条件:

- ・ 磨削用液体を用いることなしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、

- ・ 典型的な曲げ用棒材の大きさを0.3 cm (0.125") 厚 × 1.3 cm (0.5") 幅 × 12.7 cm (5") 長にする、
- ・ スパンまたはゲージを5.0 cm (2.0") にする (スパン/原長が1.6/1であることによってこれを決定)、
- ・ クロスヘッド速度=0.13 cm (0.05") /分 (スパンを基準にして計算)、

を伴うASTM D-790に従って、曲げ特性を測定した。

以下に示す条件:

- ・ 磨削用液体を用いることなしにサンプルを機械加工して成形品を生じさせる、
- ・ A型またはノッチドアイゾット(1ZOD)、
- ・ 試験片の大きさを1.3 cm (0.5") × 6.3 cm (2.5") にする、
- ・ 試験片の両端から向かい合わせで1 cm (0.4") にする
- ・ 3.2 cm (1.25") の前後半端(棒材の両端からノッチの頂点まで)、
- ・ このノッチは、22.5度の指定角度でなくてはならない、

を伴うASTM D-256に示されているノッチドアイゾット試験を用いて、衝撃抵抗力を測定した。

本発明の全ての態様において、UHMWLPからミリング、キャスティングなどで物品を生じさせる段階は、この方法の第一段階として(即ち加熱または予熱を行う前)か、またはこの方法の最終段階として(即ち冷却段階後)実施され得ると認識されるべきである。

下記の非制限的実施例を用いて本発明の従明を行う。

#### 実施例1

この実施例で用いる材料は、American Hoechst Hostalen 415 GUR超高分子量ポリエチレンである。これを、直径が7.6 cm (3") であり長さが1.5 m (5') 以下の棒材形態で入手した。この材料をUHMWLPと呼ぶものとする。この分子量は4-6百万であった。

長さが1.2 m (48") のステンレス鋼製精密なシリンドラまたはスリーブ12の中に、UHMWLPの片1を1個以上入れた。このステンレス鋼の厚さは0.3 cm (1/8") であった。このシリンドラの底にステンレス鋼製キャップ13を溶接することによって、これらのシリンドラの底を閉じた。真空中でこのシリンドラの閉塞を行った後、その入り口を結めてそのUHMWLPを完全に取り巻いている物を生じさせることによってそれを密封した。次に、この密封したシリンドラを、これらのシリンドラを15度保持するに充分な大きさを有する封じ込め容器16の中に入れた。次に、この封じ込め容器16を、シリリデン加熱ユニット18が備わっている熱い均質加熱(HIP)ユニット17の中に入れた。これらのシリンドラの温度を監視する目的で熱電対を加えた。

このHIP工程の基本的過程は、全ての表面に圧力を均一にかけながら充填物を均一に加圧することである。この場合に用いた加圧媒体はアルゴンであった。そのステンレス鋼を用いて、そのUHMWLPがそのアルゴンに接触することを防止する。

この工程条件は下記の通りであった:

1. 259.1 MPa (39,000 psi) にまで圧力をかける。
2. 220°Cにまで加熱する。
3. 220°Cおよび282.9 MPa (41,000 psi) の最小圧力で6時間保持する。
4. 1時間当たり10°C以下の速度で温度を150°Cにまで順次低下させる。この間の圧力を282.9 MPa (41,000 psi) 以上に維持する。
5. この圧力を282.9 MPa (41,000 psi) に維持しながら、最大速度で温度を50°Cにまで順次低下させる。
6. 50°C未満で圧力を下げてこのサイクルを繰り返す。

その後、これらのスリーブからそのUHMWLP棒材を取り出して、物性試験用部品を加工した。この製造した材料が示す引張りモジュラス、曲げモジュラス、圧点、密度および変形抵抗性、その出発材料(参照A)よりもずっと高いことを特徴する。

材料	DSC 融点 (°C)	密度 (g/cc)	IRC J
参照A	137.0 - 140.7°C	.93-.94	0.24
実施例1	148.0 - 152.0°C	.947	26.45

特性	参照A	実施例1
引張り (ASTM D638)		
モジュラス, MPa (ksi)	1377 (185)	2174 (325)
降伏応力, MPa (ksi)	20.2 (2.92)	24.2 (3.49)
破断応力, MPa (ksi)	24.6 (3.54)	24.2 (3.49)
破断伸び, %	322	227

## 曲げ (ASTM D790)

 モデュラス,  $E_p$  (Dap1)  
 密度 (ASTM D153) (ASTM D153)

 位置,  $W_p$  (cm)

 100 2.45  
 1500 4.7  
 2000 13.8

1320 (1.55) 2000 (2.01)

 (0.51) (0.55)  
 (1.1) (1.7)  
 (5.9) (7.4)

これらの生成物が示す特性に関する追加的証拠は、小角 (small angle) X線散乱で得られるデータの中に見いだされる。本発明の材料に固有的な、散乱角 (2シーク) に対する、不規則な部分を示した (desmeared) 強度 (P. W. Schmidt, Acta Cryst., 13, 480 (1965) および Acta Cryst., 19, 938 (1965) の方法を用いた) (1× (2シーク) 方形化 (squared)) の小角X線散乱プロットは、480オングストローム (2シーク=0.184度における) および4610オングストローム (2シーク=0.192度における) の範囲内に、結晶の低面間隔 (crystal long spacings) に関連した2つの異なる散乱ピークを有している。低角 (lower angle) に低角な回折ピークが存在していることは、伸長したポリマー鎖は (2000オングストローム以上の間隔を有する) の指示であり、一方より散乱している高角 (higher-angle) ピークは、通常の折り畳まれた鎖を有する際に特徴的な層面に相当している。これは、本発明の材料には2つの散乱ピーク (これらは、2000オングスト

この反応槽からその材料を取り出し、そしてその表面を研削した。この生成物、即ちその材料の本質的に中心部から採取したサンプルは、154.5°のDSC融点を示し、そしてそれを再加熱すると、140°のDSC融点を示した。

ASTM D-621にたい23°Cの温度および50%の相対湿度で24時間6.9MPa (1000psi) の圧縮圧力を受けた時にこの材料が示す変形は0.4%のみであった。

この生成物が示す特性は下記の通りであった:

曲げモジュラス - 1725MPa (250kpsi) 以上  
 引張りモジュラス - 2070MPa (300kpsi) 以上  
 引張り応力 (破砕) - 24.2MPa (3500psi) 以上  
 引張り応力 (破砕) - 27.6MPa (4000psi) 以上  
 伸び (破砕) - 500%未満

これらの非劣特性値は0.5%以上であった。

実施例2に記述した静水圧方法は、本発明の生成物を製造するに最も好ましい形式である。この方法は重要な利点を有している。圧力伝達媒体である水は無害であると共に安価である。水圧は全ての方向に等しくかかり、その結果として本質的に均一な生成物が得られる。これは、水圧をピストンまたはラムでかける従来技術で提供されている方法に匹敵している。後者の場合、高い収縮性を示すポリマーはその熱が逃げ去る際に沿って屈曲する傾向を示し、このことから、ピストンを通じて更にその圧力を均一にかけるのは困難である。その結果として得られるのは不均一な生成物である。

この方法で用いるには水が好ましい液体であるが、気体に関しては

室温以上および以下の両方の範囲に相当している) が存在していることの明らかな証拠を与えている。比較して、以前に特許が与えられたLuplon®の、伸長した鎖を有するポリエチレンは、50から200オングストロームの範囲内には検出され得る小角X線散乱の存在を全く示さないと報告されていた。この証拠は、必然的に、本発明の材料とLuplon®の材料とは形態学的に区別されることを実証している。

## 実施例2

この実施例で用いる材料は、Jet Plastics, Inc. から入手した超高分子量ポリエチレンである。

寸法が15.2cm (6") × 2.86cm (1 1/8") の棒材21を、ステンレス鋼製の図管なし同径穴径23の空洞22の中に入れた。この空洞22の直径は3.4cm (1.35") であり長さは約23cm (9") であった。

低圧電力が供給されている高圧水ポンプ25を用いて、入り口24の所で空洞22の中に水を供給した。同時に、この反応槽を取り巻いている電気ヒーター26を用いてこの反応槽を加熱した。

第一段階として、200MPaの静水圧下でこの棒材21を220°Cの温度にまで加熱した。この温度を220°Cで2時間維持しながらその圧力を300MPaにまで上昇させた。更に2時間かけてこの温度を209°Cに低下させた後、4時間で約182°Cにまで低下させた。最後に、1時間に放りアロー27からの低圧水をその反応槽23に受けさせることによってその棒材を49°Cにまで冷却した後、その圧力を解放した。

ペタのと同じ基準をもって、他の液体もまた可能性を示すと理解されるべきである。従って、種々の水溶液に加えてメタノール、エタノール、グリセリン、グリコールなどが用いられ得る。

水溶液用として選択する場合は、その生成物の密度に所望の特性を考慮するものであってもよい。

## 実施例3

第一段階における圧力を300MPaにする以外は実施例2と同様な様式でこの実験を実施した。この材料を300MPa下220°Cで4時間維持した。8時間かけてこの温度を190°Cにまで低下させた。その後、1時間で100°Cにまで冷却した。

この棒材の両端の内側0.3cm (1/8") の所からサンプルを採取し、そしてこれらの融点は150.8°Cと153.2°Cであった。再加熱した時の融点はそれぞれ135.5°Cと138°Cであった。

この非劣特性値は0.791であり、そしてASTM D-621に記述した時の変形は1%未満であった。これらの測定値は、その材料の中心部から採取したサンプルに属して得られたものである。

## 実施例4

加熱/冷却サイクルを下記:

211°Cおよび300MPaで加熱して1時間維持;

300MPaで1時間かけて200°Cに冷却;

300MPaで5時間かけて180°Cに冷却 (200→180°Cの冷却速度は4°C/時); として

1時間3分かけて33°Cに冷却する;

のように変化する以外は実施例2と同様な様式でまた、この実験を

降した。

両端の内面から得られる生成物は150℃で溶融し、そして再加熱すると135.5℃で溶融した。ASTM D-621に従って試験した時の生成物形状は1X未満であった。その非外結晶度指数は0.652であった。

#### 実施例5

図2に示す、内部直径が4"で長さが22"の一般規格を有する反応槽に、7.9cm (3 1/8") × 45.9cm (18 1/16") の UHMWPE 母材 (American Hoescht 製、Hostalen GUR 415 ポリマーから作成) を仕込んだ。この容器を閉じて排気し、水を充填して232℃に加熱し、この時点で、水浴ポンプを用いてその圧力を300MPa にまで上昇させた。この実験が終了するまでこの圧力を維持した。この反応槽を210から230℃に3時間保持し、1時間かけて200℃にまで冷却し、5時間かけて175℃にまで冷却し(5℃/時) した後、7 1/2 時間かけて80℃にまで冷却した。

その得られる生成物である母材はまだ同形状にあり、ほとんど全く焼付きを受けなかった。その寸法は、7.9cm (3 1/8") × 45.6cm (17 15/16") であった。この母材の各末端から厚さが1.3cm (1/2") の末端片を取り除くと、均一な白色が現れた。これらの切断物に関してこの母材の中心から採取したサンプルは、20℃/分で加熱した時135.9℃ (201 1/2°) と152.1℃ (207 1/2°) の融点を示した。それを再加熱した時の融点は137.5℃であった。

この加熱冷却サイクルは下記の通りであった：

300MPa および210℃で1時間；  
300MPa で1時間かけて210℃から200℃；  
300MPa で6時間45分かけて200℃から178℃；そして  
300MPa で2時間20分かけて178℃から23℃。

このポリエチレンは収縮し、その結果として、この直径はその幾よりも小さかったが、このポリエチレンはその表面に粘着していた。処理やり直すと、その表面はぼけて滑らかであった。

この装置は、滑らかさが極めて重要である複雑な表面、例えばびざおよび絞取用歯の摩耗人工物の軸を支持する表面またはモーター軸のための軸受け表面などを製造するとき重要である。機械切断したポリマー類は非常に細かいリッジを常に生じている。

#### 実施例7

内径直径が10.2cm (4") で長さが33.9cm (22") である図2の反応槽に、American Hoescht の Hostalen GUR 415 超高分子重ポリエチレンの7.6cm (3") × 45.7cm (18") 母材と水を仕込んで、各目上690kPa (100psi) の圧力をかけた。この圧を170℃から176℃に加熱し、その状態で1時間保持した。この圧力を300MPa にまで上昇させた。この温度を179-174℃に3時間保持し、その間にこのポリエチレンが結晶化した。この反応槽を1.7 時間で79℃にまで冷却した。サンプルを2つ採取した。即ち1つはこの母材の中心部から採取し、そしてもう1つはこの母材の外側部から1.3cm (1/2インチ) の所から採取した。DSC で測定した時の融点はそれぞれ150.9℃

この母材の6インチ断片を切で削って、物性試験用の厚さが0.5cm (3/16") の成形品を生じさせ、注意深く研磨することによって、その解凍降を0.3cm (1/8") の厚さに及んで降した。その得られるポリマーは下記の特性を示した：

アゾット ノッチ1mm当たり999Nm (1インチ当たり18.7フィートポンド)

曲げモジュラス 2062MPa (298.8kpsi)

引張特性

降伏応力 28.9MPa (4190psi)

応力(破壊) 37.6MPa (5430psi)

伸び(破壊) 280%

モジュラス 2610MPa (378.3kpsi)

変形(1000psi 商業における)

0.6%。

全てを室温で試験する。

結晶度指数(1RC1) 0.528であった。

#### 実施例9

この実施例では、極めて滑らかな表面を有する生成物を調製した。

UHMWポリエチレン製プラグに部を削って、直径が3.8cm (1 1/2") で厚さが0.64cm (1/4") の厚い真鍮板を150℃でプレスした。この組み合わせた物を圧力下で冷却し、そして熱収縮性を示す Teflon FEP (両端) 室の中に密封した。この操作では、実施例5で用いた容器内の野水圧系の中でこのポリエチレンの実験を行った。

と150.4℃であり、それを再加熱した時の融点は136.6℃と137.3℃であった。従って、この融点降下はそれぞれ14.3℃と12.7℃であった。この非外結晶度指数は0.5であった。

#### 実施例10

この実施例は、温度勾配を制御するに適合する予断型を取ったならば重要な冷却段階(段階5)において1時間当たり34.5℃の急激な速度でそのポリマーを冷却することが可能であることを示すものである。

Jet Plastics, Inc. 製 UHMWPE の2.5cm (1インチ) 母材を用いた。水が入っている圧力室の中にこれを入れ、次の手順：

300MPa および220℃で2時間；

300MPa で50分かけて200℃にまで冷却；

300MPa で40分かけて177℃にまで冷却；

300MPa で1時間かけて35℃にまで冷却；

を突きさせた。

この母材の末端から1.3cm (半インチ) の所で採取した試験サンプルと、その中心部から採取した試験サンプルは、133.8℃のDSC融点を示し、これを再加熱すると139.7℃のDSC融点を示した。

この材料にASTM D-621に従って23℃および30%の相対湿度で24時間1000psiの圧縮圧を受けた時の変形は0.5%であった。

#### 実施例12

ポリマーを325℃に予熱することによって製造した。覆れた増倍UH

## UHMポリエチレン

UHMWポリエチレンの7.8cm (3-1/16") × 3.8.1cm (1.5") 牌材 (PolyHiが加工したHoechst GUR415) を、N<sub>2</sub>雰囲気中2.5℃に6時間加熱した。この熱牌材を迅速に、21.2℃に予熱した圧力容器内に入れた。直ちにこの容器を密封し、水を用いて300MPaにまで加圧した。この冷却スケジュールは下記の通りであった:

- 5分かけて21.2℃から19.1℃、
- 6分かけて19.1℃から18.1℃、
- 2時間かけて18.1℃から17.5℃、
- 6時間2.6分かけて17.5℃から17.4℃、
- 3時間15分かけて17.4℃から4.5℃。

この牌材を切断して試験用サンプルを造りさせた後、分析することによって下記の結果が得られた:

## 製造番号 (M)

製造番号 (M)	395	423
アイゾット重量、ノット1m当たりのHm (1インチ当たりのアイゾット)	319	400
材料の方向	材料の中心部	材料の縁から1cm
2224 (24.8)	3271 (26.3)	
1375 (22.0)	1335 (26.0)	

## 実験例10

UHMWPEに対する、熱処理、冷却、より低い温度への再加熱、および加圧再結晶化の順序の影響

実験例1と同じ型のUHMWPE 7.6cm × 3.8.1cm (3" × 1.5") を、N<sub>2</sub>下3.25℃で5時間加熱した後、室温にまでゆっくりと冷却した。これを再び2.5℃に加熱し、そして下記のスケジュールに従って、実験例9に記述した加圧再結晶化を行った:

- 24.1℃から19.1℃、300MPa、2時間15分
- 19.1℃から18.1℃、300MPa、2時間
- 18.1℃から17.1℃、300MPa、6時間。

この得られる生成物を最終加工して試験片を造りさせた後、分析することによって下記の結果が得られた:

## DSC

	材料の中心部	材料の縁から1cm
熔点 (°C)		
1回目の加熱	149.3	149.1
2回目の加熱	134.3	135.2
DT	15	13.7

## DSC (示差走査熱分析)

	材料の中心部	材料の縁から1cm
熔点 (°C)		
1回目の加熱	159.5	152.4
2回目の加熱	127.9	120.0
DT	22.6	13.4
熱処理		
1回目の加熱	399.8 J/g	
2回目の加熱	134.4 J/g	
熱処理再結晶		
(材料の縁から5mm内から切断したサンプル)		
材料の方向		0.613
材料方向に対して垂直		0.539
引げモジュラス、MPa (psi)		
2326 (424.0)		
2664 (384.3)		
変形 (クリープ) (1000psi (70MPa) 荷重にかけると)		
材料の方向		0.4
材料方向に対して垂直		0.6
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		
比熱容量		0.9595
示差		0.837, 0.938
引張り特性		

	材料の方向 (15.2cm (6") 試験片材) (1型)	材料方向に対して垂直 (6.35cm (2-1/2") 試験片材) (V型)
応力、MPa (psi)		
降伏:	32.7 (4743)	31.2 (4482)
	32.8 (4758)	31.2 (4526)
最大:	32.7 (4743)	30.7 (4464)
	32.8 (4758)	34.5 (5008)
破壊:	30.3 (4339)	34.5 (5008)
	25.5 (3695)	34.8 (5042)
モジュラス、MPa (psi)		
4217 (611.1)	2950 (426.3)	
4236 (613.8)	2940 (424.3)	

## 熱処理

	材料の中心部	材料の縁から1cm
1回目の加熱	223.4 J/g	229.6 J/g
2回目の加熱	156.1 J/g	162.3 J/g
熱処理再結晶		
材料の方向		0.745
材料方向に対して垂直		0.759
引張り特性		

## 応力、MPa (psi)

降伏	32.9 (4769)	30.75 (4422)
破壊	37.0 (5302)	36.7 (5266)
モジュラス、MPa (psi)	4483 (649.7)	2769 (404.2)
伸び (%)		
降伏	4.7	4.5
破壊	33.0	32.5
変形 (クリープ)		
(5.9MPa (1000psi) 荷重にかけると)		
	0.4	
	0.3	

## 室温による予熱の処理

以下に記述するように、N<sub>2</sub>の代わりに、直接流している高純度酸素中でこの実験例の予熱的加熱を達成することができる。

Krytox (商標) - 143AZ (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) の循環している酸素 (333-335°C) の中で2時間40分、UHMWPE (American Hoechst, Hoston GUR 415) の7.6cm (3") × 4.5.7cm (1.8") 牌材を加熱した。Krytox (商標) - 143AZは、例外的に高い熱および酸化安定性を示す化学的に不活性な不燃性液体である。

るパーフルオロアルキルポリエーテルである。このような特性を示す他の試体の既製もまた適切であり得る。この基本体をガラス絶縁体で覆うことにより、ゆっくりした冷却を行うことを容易にし、そしてこの系を真空雰囲気中で保管した。その得られる生成物は、その出発材料と比較して改良された結晶度(1RC1、0.27から0.47)、引張りモジュラス(1449MPa(210kpsi)から2070MPa(300kpsi))、および弾性引張り強度(23.5MPa(3400)から26.5MPa(3850psi))を示した。最も重要なことは、この生成物が示す破壊伸びが大きく上昇していることである(31.5%から89.3%)。

上述した材料を300MPa下で220℃から再結晶すると、優れた増強UHMMWLPE材料に期待される高い弾性引張り強度(33.8MPa(4900psi))と引張りモジュラス(3961MPa(574kpsi))を示すと共に極めて高い破壊伸び(66.7%)を示す新規なポリエチレンが生じた。

曲げモジュラス, MPa (psi)	3011 (436.4)
	2975 (431.2)
	2993 (433.80) (平均)
密度	.9584
アイゾット衝撃	
(ノッチ1m当たりのNm (1インチ当たりのフィートポンド))	
	913 (17.1)
	849 (15.9)
	881 (16.5) (平均)

#### UHMMWLPEを加熱する時の時間の効果

Hoeschst Hostalen GUR 415の母材形から切り取った小型立方体(1.9cm(3/4"))のUHMMWLPEを、Teflon(商標)フィルムの中に包み込み、ガラス棒に巻き付けて、Wood金属浴容器の下に押し込んだ。これらの立方体の1つの中に小型熱電対を挿入して322-329℃浴の中に沈めた時、このサンプルの中心部が321℃に到達するには12分間要した。各温度における時間(この浴に入れた時間ではなく)を下図の如く記録する。これらのサンプルをその母材から取り出し、ガラス縦断線結晶の中に包み込んで、ゆっくりした冷却が生じるようにし、そしてこれが80℃に到達するには1.5時間要した。結晶度指数を測定することによって硬化の度を測定した。

320-325℃ における加熱サンプル (時:分)	結晶度指数 (IRによる)
加熱なし	.256
0:10	.261
0:20	.294
1:00	.270
4:00	.374

#### UHMMWLPEの熱処理(大規模)

UHMMWLPEポリエチレン製の、直径が7.6cm(3")の45.7cm(18")母材(Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415, m. w. 4-6百万)を、真空中325℃で4時間加熱した(65B)。この母材を切断して、処理を行なった同じ造形ポリマーの母材と同様な試験片を生じさせた。試験を遂

#### 表附例11

##### UHMMWLPEに対する加熱温度の効果

UHMMWLPEの立方体(1.9cm(3/4"))(Westlakeが加工したHoeschst Hostalen GUR 415, m. w. 4-6百万)をTeflon(商標)フィルムで包み、N<sub>2</sub>で真空から保護されて大型試験管の中に入れた。これらの立方体の1つの中心部に小型熱電対を挿入することで、これらのサンプルが試験温度に到達するに要する時間を測定した。このサンプルの上にガラスウールの詰物を置くことで、対流が生じるのを抑制した。この試験管をWood金属浴で加熱した。この加熱処理が完了した後、これらのサンプルを結晶体で覆うことにより、ゆっくりした冷却が生じるのを保証した。250℃の浴温度で、これらのサンプルが試験温度に到達するには45分要した。

各温度のサンプル時間 時:分	試験温度 ℃	結晶度指数 (IRによる)
4:00	250	0.232
20:00	250	0.244
4:00	293	0.264
10:1	293	0.330
4:00+	320-325	0.374
1:00+	334-335	0.378
1:00+	340-342	0.391

\* 以下のパラグラフの中に記述するように、Teflon(商標)フィルム内に包み込んだサンプルをWood金属浴の下に沈めることによって加熱。

次に表附した。

各温度のサンプル時間 時:分	結晶度指数 (IRによる)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
4:00	0.232	0.958
20:00	0.244	0.958
4:00	0.264	0.958
10:1	0.330	0.958
4:00+	0.374	0.958
1:00+	0.378	0.958
1:00+	0.391	0.958

  

母材	加熱温度(℃)	加熱時間(時:分)	結晶度指数(IRによる)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
母材	320	4	0.232	0.958
母材	320	20	0.244	0.958
母材	320	4	0.264	0.958
母材	320	10	0.330	0.958
母材	320	4	0.374	0.958
母材	320	1	0.378	0.958
母材	320	1	0.391	0.958

  

母材	加熱温度(℃)	加熱時間(時:分)	結晶度指数(IRによる)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
母材	320	4	0.232	0.958
母材	320	20	0.244	0.958
母材	320	4	0.264	0.958
母材	320	10	0.330	0.958
母材	320	4	0.374	0.958
母材	320	1	0.378	0.958
母材	320	1	0.391	0.958



サンプル

引張り特性:	A	B
	応力, MPa (psi)	
破断	20.9 (3035)	21.4 (3108)
最大	49.2 (6984)	28.2 (4082)
破断	44.7 (6461)	20.2 (4082)
5%伸び	18.4 (2647)	10.7 (2759)
モジュラス, MPa (ksi)	995 (129.7)	1142 (165.4)
破断伸び (%)	470	237.6

これらの取り取ったフィルムを抽出し浴内中で140℃熱延伸した。  
その5ミルフィルムの1片を1つの方向に6倍延伸した(C)。その5  
ミルフィルムの2番目の片を両方向に3倍延伸した(D)。

サンプル

引張り応力, MPa (psi)	C	D
破断	241 (37,819)	94.7 (13,720)
最大	290 (42,068)	174 (25,299)
破断	220 (46,426)	135 (19,955)
引張りモジュラス, MPa (ksi)	644 (93.2)	656 (94.5)
破断伸び (%)	38	132.4
長さ, in (cm)	66.0 (2.6)	40.9 (1.6)

# 例 10

この実験では、米国特許第3,944,536号の実施例1の概成で成  
品物を製造した。

寸法が0.635cm(1/4")×0.635cm(1/4")×

0.32cm(1/8")厚である。本明細書の上に記述した実施例1で  
用いた超高分子重ポリエチレンのサンプル、大気圧下の熱プレート上  
で、ポリテトラフルオロエチレン製フィルムの間に置いて上側の温度を  
160℃にして下側の温度を270℃にすることで加熱した。  
この溶融させたサンプルを迅速に室温の油浴に押し出し、ここで、  
このサンプルに8トン(約1600MPa)(約250,000psi)の  
の圧力を受けさせた。最大圧力を達成するには1.6秒掛かった。この得  
られるポリマーの試験を行った。これが示す赤外結晶度指数は0.19  
9であった。この結晶度は134.5°であり、再加熱すると134.4  
°であった。

## 実施例14

UHMWPEの棒材2本(45.7cm(18")×7.6cm(3")  
直径)(Westlakeが加工したHoeschst Hostal  
en GUR 415)を、335℃から345℃の油浴N<sub>2</sub>オーブン  
内で4時間熱処理した。このオーブンをゆっくりと室温にまで冷却した。  
この棒材の1本を圧力容器の中に入れ、220℃で2時間加熱した後、  
圧力伝達媒体として水を用いて300MPaにまで加熱した。この温度  
を2時間かけて185℃にまで冷却し、続いて約174℃にまで冷却し、  
この温度で2時間保持し、5時間かけて150℃にまで冷却した後、  
90℃にまで冷却した。全ての冷却を300MPa圧力下で実施した。  
両方の棒材から試験片を切り取って試験し、下記の結果が得られた:

温度	熱のみ		熱+圧力で延伸時	
	温度 (°C)		温度 (°C)	
1 最初の加熱	139.7		147.9	
2 回目の加熱	134.7		136.1	
溶解熱 (J/g)				
1 回目の加熱	211.2		249.8	
2 回目の加熱	102.5		108.8	

  

引張り特性:	熱のみ		熱+圧力で延伸時	
	応力, MPa (psi)		応力, MPa (psi)	
破断	27.1 (3930)	28.2 (4778)		
最大	35.5 (4923)	30.2 (5117)		
破断	34.3 (5779)	30.1 (5102)		
モジュラス, MPa (ksi)		2450 (418.2)		
伸び (%)	18	7		
破断	920	522		

  

引張り特性:	熱のみ		熱+圧力で延伸時	
	応力, MPa (psi)		応力, MPa (psi)	
破断	27.1 (3930)	28.2 (4778)		
最大	35.5 (4923)	30.2 (5117)		
破断	34.3 (5779)	30.1 (5102)		
モジュラス, MPa (ksi)		2450 (418.2)		
伸び (%)	18	7		
破断	920	522		

  

引張り特性:	熱のみ		熱+圧力で延伸時	
	応力, MPa (psi)		応力, MPa (psi)	
破断	27.1 (3930)	28.2 (4778)		
最大	35.5 (4923)	30.2 (5117)		
破断	34.3 (5779)	30.1 (5102)		
モジュラス, MPa (ksi)		2450 (418.2)		
伸び (%)	18	7		
破断	920	522		

  

引張り特性:	熱のみ		熱+圧力で延伸時	
	応力, MPa (psi)		応力, MPa (psi)	
破断	27.1 (3930)	28.2 (4778)		
最大	35.5 (4923)	30.2 (5117)		
破断	34.3 (5779)	30.1 (5102)		
モジュラス, MPa (ksi)		2450 (418.2)		
伸び (%)	18	7		
破断	920	522		

にまで加熱した。この温度を更に2時間維持することで、このUHM  
WP E棒材が均一に加熱されそして有意な温度勾配が存在しないことを  
保証した。次に、この圧力を228MPa(33,000psi)にま  
で上昇させた。この温度をこの実験を通して維持した。1時間後、この  
温度を3時間かけて175℃にまで段階的に下げた(約25℃/時の冷  
却速度)。175℃の温度を1時間維持した後、この反応槽を2時間か  
けて75℃にまで冷却した。次に、この圧力を解放し、そしてこのオー  
ブンをクリープからその棒材を取り出した。

評価を行う目的で、この棒材から長さ30.5cm(12")のもの  
を切り取った。この棒材の中心部から採取したサンプルを用いてDSC  
分析を行った。これらの熱点曲線は2つのピークを示しており、その1つ  
は139°であり1つは148°であり、そしてその両方のピーク  
の方が大きかった。このサンプルを冷却して再加熱すると、135℃に基  
一の溶融ピークが観察された。この棒材の中心部から採取したサンプ  
ルの密度は0.946g/mLであり、その結晶度指数(IRC1)は  
0.354であった。ASTMの1型引張り用試験片をその棒材から四  
角型して、下記の試験結果が得られた:

## 実施例15

13cm(5")の内部直径と約1.8m(70")の長さをする。  
図2に示すと同様な構造を有する仮設に、Poly H<sub>1</sub> Inc.  
が製造したHoeschst Hostalen GUR 415 UH  
MWP Eの10.2cm(4")×15.2cm(60")棒材を仕込んだ。  
この容器を密封して排気し、水を充填した後、1.5時間かけて250

モジュラス, MPa (ksi)	2270 (329)
引張り応力、破断、MPa (ksi)	26.15 (3.79)
引張り応力、破断、MPa (ksi)	34.1 (4.94)
伸び (%)	33.4
1.3cm(0.5")立方体形状のクランプ試験片もまたその棒 材の中心部から調整した。6.9MPa(1000psi)の荷重 下で観察された変形は1.4%であった。	

## 実施例16-2-2

実施例16、18および21ではHoechst Hostalen GU R 415 UHMWPE材料の注法が7.6 cm (3") × 15.2 cm (6.0") である以外は、実施例15の操作を次の実施例で用いた。各実施例における増強を行うための温度は250℃であった。上述した如く固定した、増強を行うための圧力および特性を以下の表に挙げる。

圧力 (psi)	モジュラス (GPa)	T(171) (°C)	T(181) (°C)	クリープ (%)	1822	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
14	228 (33)	1934 (335)	25.5 (3.49)	21.2 (4.82)	1.4	0.933
17	200 (29)	1293 (183)	34.15 (3.39)	33.3 (4.82)	0.364	0.942
18	200 (29)	1760 (255)	34.2 (3.33)	32.3 (4.82)	0.282	0.939
19	241.5 (35)	2451 (355)	37.3 (4.12)	38.5 (5.53)	1.3	0.932
20	215 (32)	2705 (395)	38.4 (4.12)	38.5 (5.53)	6.97	0.931
21	235 (35)	2313 (335)	37.3 (4.12)	36.6 (5.26)	0.418	0.931
22	219 (32)	2024 (294)	38.4 (4.33)	38.4 (5.34)	0.93	0.931

実施例16-2-2の生成物は各々それらのDSC融点曲線の中に2つのピークを示している。このような二重特性により、実施例16-2-2は、このポリマーの高い方の分子量を有する部分が示す伸びした線形構造と、このポリマーの低い方の分子量を有する部分が示す折り畳まれた線形構造との混合体であることが示されている。実施例16-2-2の生成物は更に、異なる重量および分子分布を示すポリエチレンを選択することによって組成物を変換させ得ることを示している。

psi) であり、引張引張り応力が24-31 MPa (3.5-4.5 kpsi) であり、破壊引張り応力が28-62 MPa (4-9 kpsi) であり、引張リモジュラスが1.7-4.8 GPa (250-700 kpsi) であり、破壊伸びが200-500%であり、そしてノッチドアイソット衝撃強度がノッチ1m当たり641-1335 N/m (1インチ当たり12-25フィートポンド) である。請求の範囲1のポリエチレン。

4. 請求の範囲1のポリエチレンから本質的に成る物品。
5. その寸法が少なくとも2.5 cm (1インチ) × 少なくとも2.5 cm (1インチ) である請求の範囲1の物品。
6. その最小寸法が少なくとも0.5 cm (0.2インチ) である請求の範囲1の物品。

## 7. 下記の方法:

- (a) 分子量が少なくとも400,000の超高分子量ポリエチレンの物品を生じさせ、
- (b) 上記物品を液体に、少なくとも200 MPaの圧力下190-300℃の温度で少なくとも0.5時間浸漬させ、
- (c) この圧力を少なくとも200 MPaに維持しながら、この成形品内に密度勾配が生じるのを本質的に避けるような速度低下速度で、この温度を約160℃-170℃以下にまで降下させ、そして
- (d) 上記物品が再溶解するのを防止するような様式で約130℃以下の温度まで冷却しそしてその圧力を約100 kPaにまで下げる、

1. 少なくとも400,000の分子量を有しており、144℃以上の単一結晶融点を有しており、再加熱した時の上転融点の低下が1℃以上であり、少なくとも約0.45の赤外結晶指数を示し、350 nm (3500 オングストローム) 以上の所定重量分子重量を有しており、曲げモジュラスが1.7-3.45 GPa (250-500 kpsi) であり、引張引張り応力が24-31 MPa (3.5-4.5 kpsi) であり、破壊引張り応力が28-62 MPa (4-9 kpsi) であり、引張リモジュラスが2.1-4.8 GPa (300-700 kpsi) であり、破壊伸びが200-500%であり、そしてノッチドアイソット衝撃強度がノッチ1m当たり641-1335 N/m (1インチ当たり12-25フィートポンド) である、改良された超高分子量のポリエチレンにおいて、その改良は、このポリエチレンが2つの結晶融点を有しており、これらの高い方が144℃以上であり、再溶解させた時の上転融点の低下が1℃以上であり、少なくとも約0.28の赤外結晶指数を示し、そして二重分布の分子構造を持つ面密度を有している結晶形態を有しており、ここで、上記面密度の1つのグループは200から800 nm (2,000から8,000 オングストローム) であり、そしてもう一つのグループは5から50 nm (50から500 オングストローム) であり、そして23℃の温度および50%の相対湿度で24時間浸漬の7 MPa (1 kpsi) 圧縮力における変形が1.4%未満であることを特徴とする、超高分子量のポリエチレン。

2. 表す曲げモジュラスが1.7-3.45 GPa (250-500 k

から本質的に成る、超高分子量のポリエチレンを製造する改良方法において、この改良は、段階(b)において、該物品を約200から280 MPa下の液体に浸漬させ、そして段階(c)において、該圧力を約200 MPaから280 MPaの範囲に維持することを特徴とする方法。

8. 段階(a)を段階(d)の後に実施する請求の範囲7の方法。

9. 上記液体が水である請求の範囲7の方法。

11. 段階(b)における上記温度が200-260℃である請求の範囲7の方法。

12. 段階(d)における該速度と圧力を少なくとも1時間維持する請求の範囲7の方法。



1. CLASSIFICATION OF DOCUMENT		International Classification No.	
2. SECURITY INFORMATION		3. DOCUMENTATION	
4. PROBABILITIES		5. EVALUATION	
6. REFERENCES		7. COMMENTS	
8. SUMMARY		9. ANALYSIS	
10. CONCLUSIONS		11. RECOMMENDATIONS	
12. REFERENCES		13. COMMENTS	
14. SUMMARY		15. ANALYSIS	
16. CONCLUSIONS		17. RECOMMENDATIONS	
18. REFERENCES		19. COMMENTS	
20. SUMMARY		21. ANALYSIS	
22. CONCLUSIONS		23. RECOMMENDATIONS	
24. REFERENCES		25. COMMENTS	
26. SUMMARY		27. ANALYSIS	
28. CONCLUSIONS		29. RECOMMENDATIONS	
30. REFERENCES		31. COMMENTS	
32. SUMMARY		33. ANALYSIS	
34. CONCLUSIONS		35. RECOMMENDATIONS	
36. REFERENCES		37. COMMENTS	
38. SUMMARY		39. ANALYSIS	
40. CONCLUSIONS		41. RECOMMENDATIONS	
42. REFERENCES		43. COMMENTS	
44. SUMMARY		45. ANALYSIS	
46. CONCLUSIONS		47. RECOMMENDATIONS	
48. REFERENCES		49. COMMENTS	
50. SUMMARY		51. ANALYSIS	
52. CONCLUSIONS		53. RECOMMENDATIONS	
54. REFERENCES		55. COMMENTS	
56. SUMMARY		57. ANALYSIS	
58. CONCLUSIONS		59. RECOMMENDATIONS	
60. REFERENCES		61. COMMENTS	
62. SUMMARY		63. ANALYSIS	
64. CONCLUSIONS		65. RECOMMENDATIONS	
66. REFERENCES		67. COMMENTS	
68. SUMMARY		69. ANALYSIS	
70. CONCLUSIONS		71. RECOMMENDATIONS	
72. REFERENCES		73. COMMENTS	
74. SUMMARY		75. ANALYSIS	
76. CONCLUSIONS		77. RECOMMENDATIONS	
78. REFERENCES		79. COMMENTS	
80. SUMMARY		81. ANALYSIS	
82. CONCLUSIONS		83. RECOMMENDATIONS	
84. REFERENCES		85. COMMENTS	
86. SUMMARY		87. ANALYSIS	
88. CONCLUSIONS		89. RECOMMENDATIONS	
90. REFERENCES		91. COMMENTS	
92. SUMMARY		93. ANALYSIS	
94. CONCLUSIONS		95. RECOMMENDATIONS	
96. REFERENCES		97. COMMENTS	
98. SUMMARY		99. ANALYSIS	
100. CONCLUSIONS		101. RECOMMENDATIONS	
102. REFERENCES		103. COMMENTS	
104. SUMMARY		105. ANALYSIS	
106. CONCLUSIONS		107. RECOMMENDATIONS	
108. REFERENCES		109. COMMENTS	
110. SUMMARY		111. ANALYSIS	
112. CONCLUSIONS		113. RECOMMENDATIONS	
114. REFERENCES		115. COMMENTS	
116. SUMMARY		117. ANALYSIS	
118. CONCLUSIONS		119. RECOMMENDATIONS	
120. REFERENCES		121. COMMENTS	
122. SUMMARY		123. ANALYSIS	
124. CONCLUSIONS		125. RECOMMENDATIONS	
126. REFERENCES		127. COMMENTS	
128. SUMMARY		129. ANALYSIS	
130. CONCLUSIONS		131. RECOMMENDATIONS	
132. REFERENCES		133. COMMENTS	
134. SUMMARY		135. ANALYSIS	
136. CONCLUSIONS		137. RECOMMENDATIONS	
138. REFERENCES		139. COMMENTS	
140. SUMMARY		141. ANALYSIS	
142. CONCLUSIONS		143. RECOMMENDATIONS	
144. REFERENCES		145. COMMENTS	
146. SUMMARY		147. ANALYSIS	
148. CONCLUSIONS		149. RECOMMENDATIONS	
150. REFERENCES		151. COMMENTS	
152. SUMMARY		153. ANALYSIS	
154. CONCLUSIONS		155. RECOMMENDATIONS	
156. REFERENCES		157. COMMENTS	
158. SUMMARY		159. ANALYSIS	
160. CONCLUSIONS		161. RECOMMENDATIONS	
162. REFERENCES		163. COMMENTS	
164. SUMMARY		165. ANALYSIS	
166. CONCLUSIONS		167. RECOMMENDATIONS	
168. REFERENCES		169. COMMENTS	
170. SUMMARY		171. ANALYSIS	
172. CONCLUSIONS		173. RECOMMENDATIONS	
174. REFERENCES		175. COMMENTS	
176. SUMMARY		177. ANALYSIS	
178. CONCLUSIONS		179. RECOMMENDATIONS	
180. REFERENCES		181. COMMENTS	
182. SUMMARY		183. ANALYSIS	
184. CONCLUSIONS		185. RECOMMENDATIONS	
186. REFERENCES		187. COMMENTS	
188. SUMMARY		189. ANALYSIS	
190. CONCLUSIONS		191. RECOMMENDATIONS	
192. REFERENCES		193. COMMENTS	
194. SUMMARY		195. ANALYSIS	
196. CONCLUSIONS		197. RECOMMENDATIONS	
198. REFERENCES		199. COMMENTS	
200. SUMMARY		201. ANALYSIS	
202. CONCLUSIONS		203. RECOMMENDATIONS	
204. REFERENCES		205. COMMENTS	
206. SUMMARY		207. ANALYSIS	
208. CONCLUSIONS		209. RECOMMENDATIONS	
210. REFERENCES		211. COMMENTS	
212. SUMMARY		213. ANALYSIS	
214. CONCLUSIONS		215. RECOMMENDATIONS	
216. REFERENCES		217. COMMENTS	
218. SUMMARY		219. ANALYSIS	
220. CONCLUSIONS		221. RECOMMENDATIONS	
222. REFERENCES		223. COMMENTS	
224. SUMMARY		225. ANALYSIS	
226. CONCLUSIONS		227. RECOMMENDATIONS	
228. REFERENCES		229. COMMENTS	
230. SUMMARY		231. ANALYSIS	
232. CONCLUSIONS		233. RECOMMENDATIONS	
234. REFERENCES		235. COMMENTS	
236. SUMMARY		237. ANALYSIS	
238. CONCLUSIONS		239. RECOMMENDATIONS	
240. REFERENCES		241. COMMENTS	
242. SUMMARY		243. ANALYSIS	
244. CONCLUSIONS		245. RECOMMENDATIONS	
246. REFERENCES		247. COMMENTS	
248. SUMMARY		249. ANALYSIS	
250. CONCLUSIONS		251. RECOMMENDATIONS	
252. REFERENCES		253. COMMENTS	
254. SUMMARY		255. ANALYSIS	
256. CONCLUSIONS		257. RECOMMENDATIONS	
258. REFERENCES		259. COMMENTS	
260. SUMMARY		261. ANALYSIS	
262. CONCLUSIONS		263. RECOMMENDATIONS	
264. REFERENCES		265. COMMENTS	
266. SUMMARY		267. ANALYSIS	
268. CONCLUSIONS		269. RECOMMENDATIONS	
270. REFERENCES		271. COMMENTS	
272. SUMMARY		273. ANALYSIS	
274. CONCLUSIONS		275. RECOMMENDATIONS	
276. REFERENCES		277. COMMENTS	
278. SUMMARY		279. ANALYSIS	
280. CONCLUSIONS		281. RECOMMENDATIONS	
282. REFERENCES		283. COMMENTS	
284. SUMMARY		285. ANALYSIS	
286. CONCLUSIONS		287. RECOMMENDATIONS	
288. REFERENCES		289. COMMENTS	
290. SUMMARY		291. ANALYSIS	
292. CONCLUSIONS		293. RECOMMENDATIONS	
294. REFERENCES		295. COMMENTS	
296. SUMMARY		297. ANALYSIS	
298. CONCLUSIONS		299. RECOMMENDATIONS	
300. REFERENCES		301. COMMENTS	
302. SUMMARY		303. ANALYSIS	
304. CONCLUSIONS		305. RECOMMENDATIONS	
306. REFERENCES		307. COMMENTS	
308. SUMMARY		309. ANALYSIS	
310. CONCLUSIONS		311. RECOMMENDATIONS	
312. REFERENCES		313. COMMENTS	
314. SUMMARY		315. ANALYSIS	
316. CONCLUSIONS		317. RECOMMENDATIONS	
318. REFERENCES		319. COMMENTS	
320. SUMMARY		321. ANALYSIS	
322. CONCLUSIONS		323. RECOMMENDATIONS	
324. REFERENCES		325. COMMENTS	
326. SUMMARY		327. ANALYSIS	
328. CONCLUSIONS		329. RECOMMENDATIONS	
330. REFERENCES		331. COMMENTS	
332. SUMMARY		333. ANALYSIS	
334. CONCLUSIONS		335. RECOMMENDATIONS	
336. REFERENCES		337. COMMENTS	
338. SUMMARY		339. ANALYSIS	
340. CONCLUSIONS		341. RECOMMENDATIONS	
342. REFERENCES		343. COMMENTS	
344. SUMMARY		345. ANALYSIS	
346. CONCLUSIONS		347. RECOMMENDATIONS	
348. REFERENCES		349. COMMENTS	
350. SUMMARY		351. ANALYSIS	
352. CONCLUSIONS		353. RECOMMENDATIONS	
354. REFERENCES		355. COMMENTS	
356. SUMMARY		357. ANALYSIS	
358. CONCLUSIONS		359. RECOMMENDATIONS	
360. REFERENCES		361. COMMENTS	
362. SUMMARY		363. ANALYSIS	
364. CONCLUSIONS		365. RECOMMENDATIONS	
366. REFERENCES		367. COMMENTS	
368. SUMMARY		369. ANALYSIS	
370. CONCLUSIONS		371. RECOMMENDATIONS	
372. REFERENCES		373. COMMENTS	
374. SUMMARY		375. ANALYSIS	
376. CONCLUSIONS		377. RECOMMENDATIONS	
378. REFERENCES		379. COMMENTS	
380. SUMMARY		381. ANALYSIS	
382. CONCLUSIONS		383. RECOMMENDATIONS	
384. REFERENCES		385. COMMENTS	
386. SUMMARY		387. ANALYSIS	
388. CONCLUSIONS		389. RECOMMENDATIONS	
390. REFERENCES		391. COMMENTS	
392. SUMMARY		393. ANALYSIS	
394. CONCLUSIONS		395. RECOMMENDATIONS	
396. REFERENCES		397. COMMENTS	
398. SUMMARY		399. ANALYSIS	
400. CONCLUSIONS		401. RECOMMENDATIONS	
402. REFERENCES		403. COMMENTS	
404. SUMMARY		405. ANALYSIS	
406. CONCLUSIONS		407. RECOMMENDATIONS	
408. REFERENCES		409. COMMENTS	
410. SUMMARY		411. ANALYSIS	
412. CONCLUSIONS		413. RECOMMENDATIONS	
414. REFERENCES		415. COMMENTS	
416. SUMMARY		417. ANALYSIS	
418. CONCLUSIONS		419. RECOMMENDATIONS	
420. REFERENCES		421. COMMENTS	
422. SUMMARY		423. ANALYSIS	
424. CONCLUSIONS		425. RECOMMENDATIONS	
426. REFERENCES		427. COMMENTS	
428. SUMMARY		429. ANALYSIS	
430. CONCLUSIONS		431. RECOMMENDATIONS	
432. REFERENCES		433. COMMENTS	
434. SUMMARY		435. ANALYSIS	
436. CONCLUSIONS		437. RECOMMENDATIONS	
438. REFERENCES		439. COMMENTS	
440. SUMMARY		441. ANALYSIS	
442. CONCLUSIONS		443. RECOMMENDATIONS	
444. REFERENCES		445. COMMENTS	
446. SUMMARY		447. ANALYSIS	
448. CONCLUSIONS		449. RECOMMENDATIONS	
450. REFERENCES		451. COMMENTS	
452. SUMMARY		453. ANALYSIS	
454. CONCLUSIONS		455. RECOMMENDATIONS	
456. REFERENCES		457. COMMENTS	
458. SUMMARY		459. ANALYSIS	
460. CONCLUSIONS		461. RECOMMENDATIONS	
462. REFERENCES		463. COMMENTS	
464. SUMMARY		465. ANALYSIS	
466. CONCLUSIONS		467. RECOMMENDATIONS	
468. REFERENCES		469. COMMENTS	
470. SUMMARY		471. ANALYSIS	
472. CONCLUSIONS		473. RECOMMENDATIONS	
474. REFERENCES		475. COMMENTS	
476. SUMMARY		477. ANALYSIS	
478. CONCLUSIONS		479. RECOMMENDATIONS	
480. REFERENCES		481. COMMENTS	
482. SUMMARY		483. ANALYSIS	
484. CONCLUSIONS		485. RECOMMENDATIONS	
486. REFERENCES		487. COMMENTS	
488. SUMMARY		489. ANALYSIS	
490. CONCLUSIONS		491. RECOMMENDATIONS	
492. REFERENCES		493. COMMENTS	
494. SUMMARY		495. ANALYSIS	
496. CONCLUSIONS		497. RECOMMENDATIONS	
498. REFERENCES		499. COMMENTS	
500. SUMMARY		501. ANALYSIS	
502. CONCLUSIONS		503. RECOMMENDATIONS	
504. REFERENCES		505. COMMENTS	
506. SUMMARY		507. ANALYSIS	
508. CONCLUSIONS		509. RECOMMENDATIONS	
510. REFERENCES		511. COMMENTS	
512. SUMMARY		513. ANALYSIS	
514. CONCLUSIONS		515. RECOMMENDATIONS	
516. REFERENCES		517. COMMENTS	
518. SUMMARY		519. ANALYSIS	
520. CONCLUSIONS		521. RECOMMENDATIONS	
522. REFERENCES		523. COMMENTS	
524. SUMMARY		525. ANALYSIS	
526. CONCLUSIONS		527. RECOMMENDATIONS	
528. REFERENCES		529. COMMENTS	
530. SUMMARY		531. ANALYSIS	
532. CONCLUSIONS		533. RECOMMENDATIONS	
534. REFERENCES		535. COMMENTS	
536. SUMMARY		537. ANALYSIS	
538. CONCLUSIONS		539. RECOMMENDATIONS	
540. REFERENCES		541. COMMENTS	
542. SUMMARY		543. ANALYSIS	
544. CONCLUSIONS		545. RECOMMENDATIONS	
546. REFERENCES		547. COMMENTS	
548. SUMMARY		549. ANALYSIS	
550. CONCLUSIONS		551. RECOMMENDATIONS	
552. REFERENCES		553. COMMENTS	
554. SUMMARY		555. ANALYSIS	
556. CONCLUSIONS		557. RECOMMENDATIONS	
558. REFERENCES		559. COMMENTS	
560. SUMMARY		561. ANALYSIS	
562. CONCLUSIONS		563. RECOMMENDATIONS	
564. REFERENCES		565. COMMENTS	
566. SUMMARY		567. ANALYSIS	
568. CONCLUSIONS		569. RECOMMENDATIONS	
570. REFERENCES		571. COMMENTS	
572. SUMMARY		573. ANALYSIS	
574. CONCLUSIONS		575. RECOMMENDATIONS	
576. REFERENCES		577. COMMENTS	
578. SUMMARY		579. ANALYSIS	
580. CONCLUSIONS		581. RECOMMENDATIONS	
582. REFERENCES		583. COMMENTS	
584. SUMMARY		585. ANALYSIS	
586. CONCLUSIONS		587. RECOMMENDATIONS	
588. REFERENCES		589. COMMENTS	
590. SUMMARY		591. ANALYSIS	
592. CONCLUSIONS		593. RECOMMENDATIONS	
594. REFERENCES		595. COMMENTS	
596. SUMMARY		597. ANALYSIS	
598. CONCLUSIONS		599. RECOMMENDATIONS	
600. REFERENCES		601. COMMENTS	
602. SUMMARY		603. ANALYSIS	
604. CONCLUSIONS		605. RECOMMENDATIONS	
606. REFERENCES		607. COMMENTS	
608. SUMMARY		609. ANALYSIS	
610. CONCLUSIONS		611. RECOMMENDATIONS	
612. REFERENCES		613. COMMENTS	
614. SUMMARY		615. ANALYSIS	
616. CONCLUSIONS		617. RECOMMENDATIONS	
618. REFERENCES		619. COMMENTS	
620. SUMMARY		621. ANALYSIS	
622. CONCLUSIONS		623. RECOMMENDATIONS	
624. REFERENCES		625. COMMENTS	
626. SUMMARY		627. ANALYSIS	
628. CONCLUSIONS		629. RECOMMENDATIONS	
630. REFERENCES		631. COMMENTS	
632. SUMMARY		633. ANALYSIS	
634. CONCLUSIONS		635. RECOMMENDATIONS	
636. REFERENCES		637. COMMENTS	
638. SUMMARY		639. ANALYSIS	
640. CONCLUSIONS		641. RECOMMENDATIONS	
642. REFERENCES		643. COMMENTS	
644. SUMMARY		645. ANALYSIS	
646. CONCLUSIONS		647. RECOMMENDATIONS	
648. REFERENCES		649. COMMENTS	
650. SUMMARY		651. ANALYSIS	
652. CONCLUSIONS		653. RECOMMENDATIONS	
654. REFERENCES		655. COMMENTS	
656. SUMMARY		657. ANALYSIS	
658. CONCLUSIONS		659. RECOMMENDATIONS	
660. REFERENCES		661. COMMENTS	
662			